SUBSTITUENTENEFFEKTE BEI IMINIUMSALZEN

Erwin Bacher

Diss
München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546002_0004

SUBSTITUENTENEFFEKTE BEI IMINIUMSALZEN

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians Universität München

vorgelegt von

Erwin Bacher

aus Haunstetten

1984

1. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Exitus acta probat

(Ovid)

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1980 bis November 1984 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge, das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit und das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Für viele anregende Diskussionen und die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis danke ich meinen Kollegen. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für zahlreiche MNDO-Rechnungen und Frau C. Korb für die Arbeit am Rechner.

Für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren bedanke ich mich bei den Damen und Herren der mikroanalytischen und physikalischen Labors.

Danken möchte ich ferner M.Herzog, A.Mann, P.Spes, A.Richter und M.Schweiger für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	Einführung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	12
1.	Zur Stabilität von Vinamidiniumsalzen	12
1.1.	Allgemeines	12
1.2.	1-Cyano-3-dimethylamino-N,N-dimethylpropen-iminium-tetrafluoroborat (34)	20
1.2.1.	Herstellung von 34	20
1.2.2.	Diskussion der spektroskopischen Daten von 34	21
1.2.3.	Zur Struktur des δ-Cyanocrotonsäure-nitrils 35	23
1.2.4.	Umsetzungen von 34	25
1.2.4.1.	Reduktion von 34 mit Natriumboranat	25
1.2.4.2.	Umsetzung von 34 mit CH-aciden Verbindungen	27
1.2.4.3.	Hydrolyse von 34	30
1.3.	MNDO-Rechnungen	31
1.4.	Konkurrenzversuche	33
1.5.	Zur Hydrolyse von 28	37
1.6.	Elektrochemische Reduktion von Vinamidinium-salzen	39
1.7.	Diskussion	44
2.	Reaktionen des Tetrakis-(dimethylamino)-allens 5a	52
2.1.	Allgemeines	52
2.2.	Reaktionen mit Diazoverbindungen	53
2.3.	Umsetzungen mit Diazoniumsalzen	57

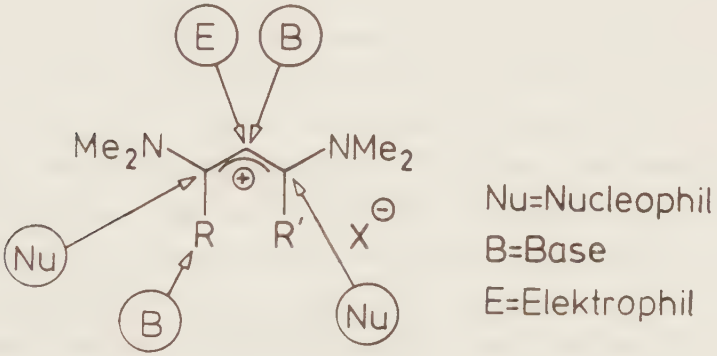
		Seite
3.	Bis-(alkylthio-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborate	60
3.1.	Allgemeines	60
3.2.	Herstellung von Thiocarbamoyl-alkylthio-methyleniminiumsalzen	63
3.3.	Herstellung der Bis-(alkylthio-methylen-iminium)-bis-tetrafluoroborate 85	69
3.3.1.	Zur Struktur der Bis-tetrafluoroborate 85	72
3.4.	Reaktionen von 85	74
3.4.1.	Umsetzungen mit Nucleophilen	74
3.4.2.	Reduktion	74
3.4.2.1.	Allgemeines	74
3.4.2.2.	Reduktion von 85 mit Natriumdihydronaphthylid	75
4.	1,2-Bis-alkylthio-1,2-bis-dialkylamino-ethylene	78
4.1.	Herstellung der cyclischen Olefine 89	78
4.2.	Reaktionen der Olefine 88 und 89	81
4.2.1.	Oxidation	81
5.	Cyclische Voltammetrie von 85, 88 und 89	83
5.1.	Allgemeines	83
5.2.	Elektrochemische Untersuchung	85
6.	Komplexe mit 7,7,8,8-Tetracyano-p-chino-dimethan (TCNQ)	90
6.1.	Allgemeines	90

		Seite
6.2.	Umsetzung von Keten-S,N-Acetalen mit TCNQ	94
6.2.1.	Herstellung und Spektren der TCNQ-Salze 105-107 und 109	94
6.2.2.	Zur Struktur der TCNQ-Salze 105-107 und 109	99
6.3.	Umsetzungen der Olefine 88 mit TCNQ bzw. der Bis-tetrafluoroborate 85 mit Lithium-TCNQ (98)	101
6.4.	Zur Leitfähigkeit der TCNQ-Salze 118a, 118f und 119	106
C	Experimenteller Teil	109
D	Zusammenfassung	133
E	Literaturverzeichnis	143

A Einführung und Aufgabenstellung

Vinyloge Amidiniumsalze (Vinamidiniumsalze)[1] besitzen als C_3-Bausteine große präparative Bedeutung. Schema 1 verdeutlicht die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten.

Schema 1 Reaktionsmöglichkeiten von Vinamidiniumsalzen

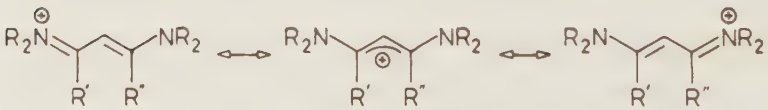


Substitutionsreaktionen mit Nucleophilen können an C-1 oder an C-3 (Frage der Regioselektivität) oder an beiden Positionen erfolgen. Durch Substitution der Aminogruppen wurden mit geeigneten Nucleophilen Polyenamine[2,3], Heterocyclen[4] und kondensierte Aromaten[5] erhalten. Bei entsprechender α-Substitution der Vinamidiniumsalze können aber auch nucleofuge Substituenten anstelle der endständigen Aminogruppen gegen das angreifende Nucleophil ausgetauscht

werden[6].

Auch die Addition von Nucleophilen ist möglich; Beispiele dafür sind die Umsetzungen mit Alkoholaten[7] zu vinylogen Amidacetalen und mit Natriumboranat[2] zu Aminomethylenaminen. Wirkt das Nucleophil als Base, so kann Deprotonierung an C-2 zu Allenen[7,8] erfolgen. Deprotonierung kann aber auch an den Substituenten eintreten, z.B. bei Alkylgruppen (R=Alkyl) zu elektronenreichen Butadienen[9] oder bei Alkylthio- (R=SAlkyl) bzw. Dialkylaminogruppen (R=NAlkyl$_2$) zu Fünfring-Heterocyclen[10].

Schließlich reagieren Vinamidiniumsalze auch mit Elektrophilen[11] zu β-substituierten Produkten. Der auf den ersten Blick befremdlich erscheinende Angriff eines Elektrophils auf ein Kation wird plausibel, wenn man die mesomeren Grenzformeln und die dabei auftretenden Enaminstrukturen betrachtet.



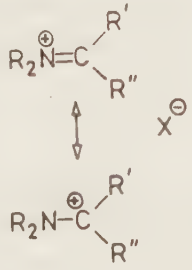
1 $X^{\ominus}$

Man kann die Vinamidiniumsalze als aminovinyl-substituierte Iminiumsalze oder als 1,3-diamino-substituierte Allylkationen ansehen. Durch die Aminogruppen in 1- und 3-Stellung

sind sie so stabilisiert, daß sie im Gegensatz zum unsubstituierten Allylkation[12] unter "Normalbedingungen" isolierbar und untersuchbar sind.

Es stellte sich nun die Frage, wie sich ein Acceptorrest auf die Stabilität dieses Systems auswirken würde. 1-Acceptor-substituierte Vinamidiniumsalze wurden von Sobotta[13] hergestellt und hinsichtlich ihrer Regioselektivität untersucht. Er fand bei diesen stabilen Salzen, abgesehen von einer Erweiterung der Reaktionsmöglichkeiten durch die neue funktionelle Gruppe, prinzipiell die gleichen Reaktionen wie bei den nicht acceptor-substituierten Vertretern. Selbst ein zweifach acceptor-substituiertes Vinamidiniumsalz (R,R'=CN)[14] ist unter Normalbedingungen isolierbar. Offensichtlich hat die Substitution von Vinamidiniumsalzen durch Acceptoren keinen erkennbaren Einfluß auf ihre Stabilität.

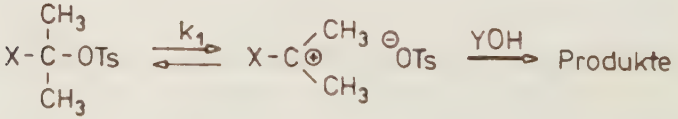
Verkürzt man das Vinamidiniumsystem um die Aminovinylgruppe, so kommt man zu den von Böhme[15] intensiv untersuchten Iminiumsalzen 2. Auch bei diesen durch Konjugation weniger stabilisierten Verbindungen sind acceptor-substituierte Vertreter bekannt (z.B. 2, R=Me, R'=H, R''=COMe)[15], die bei Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar sind.



2

Einfache acceptor-substituierte Carbokationen, die durch keine Donoren oder zur Konjugation fähige Gruppen stabilisiert sind, wurden lange als stark destabilisiert angesehen. Dies zeigt sich z.B. an der "Nachbargruppenregel", derzufolge nucleophile Substitutionen von α-Bromketonen normalerweise nicht nach einem S_N1-Mechanismus ablaufen. Substitutionsreaktionen von α-Bromketonen nach S_N1, wobei unter speziellen Bedingungen acceptor-substituierte Carbokationen entstehen, sind gegenüber den nach S_N2 ablaufenden Reaktionen extrem verlangsamt[16].

In letzter Zeit wurde der Einfluß von Acceptoren auf Carbokationen, die durch Substituenten nicht besonders stabilisiert sind, intensiv untersucht[17-29]. Dabei ergab sich, daß α-ständige elektronenziehende Substituenten, die zu mesomerer Elektronenabgabe fähig sind, nur noch einen stark abgeschwächten, destabilisierenden Einfluß auf Carbokationen ausüben. So wurde bei der Solvolyse von 3 eine geringere Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die CN-Gruppe gegenüber der H-Verbindung als durch den CF_3-Substituenten gefunden. Dies bedeutet, daß die Nitrilgruppe

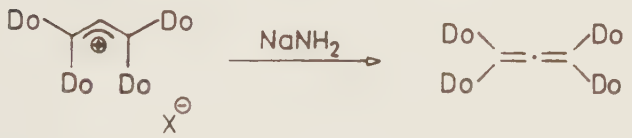


3 X=H,CN,CF_3

das Kation weniger destabilisiert als der CF_3-Rest. Gemäß den polaren Substituentenkonstanten nach Taft ($\sigma^*_{CH_2CN}$=1.30; $\sigma^*_{CH_2CF_3}$=0.92) müßte dagegen das Kation durch die Cyangruppe wesentlich stärker destabilisiert werden als durch die Trifluormethylgruppe. Dieser Widerspruch wird von den Autoren mit mesomerer Elektronenlieferung der Nitrilgruppe, wozu der CF_3-Rest nicht fähig ist, erklärt.

Acceptoren können demnach ein Kation induktiv destabilisieren, aber mesomer stabilisieren ("back donation"). Unter diesem Aspekt erschien es als lohnend, den bisher nicht in Erscheinung getretenen Einfluß von Acceptoren auf die Stabilität von Vinamidiniumsalzen quantitativ zu untersuchen.

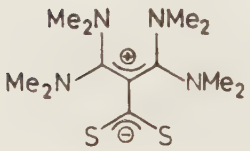
Deprotonierung von tetradonorsubstituierten Vinamidiniumsalzen 4 an C-2 führt, wie bereits erwähnt, zu elektronenreichen Allenen 5.



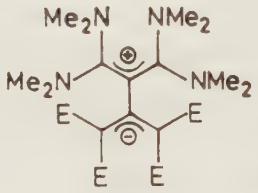
4 5

Inzwischen wurden von verschiedenen Autoren eine Vielzahl solcher donorsubstituierter Allene veröffentlicht[7,8,31-33]. Am Beispiel des Tetrakis-(dimethylamino)-allens 5a (Do=NMe_2)

wurde die Reaktivität dieser Verbindungsklasse untersucht. So ergeben die Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff [7] oder Allentetracarbonsäuretetraethylester[36] die dipolaren Produkte 6 bzw. 7, die Modelle für Zwischenstufen bei polaren (2+2)-Cycloadditionen von Allenen darstellen.

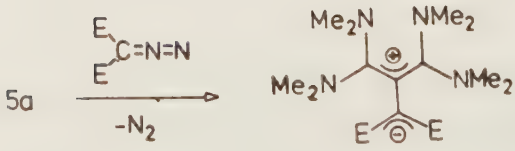


6

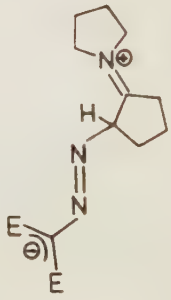


7 E=CO_2Et

Mit 1,3-Dipolen setzt sich das Allen 5a ebenfalls zu dipolaren Produkten um. Diazomalonester reagiert allerdings mit 5a nicht wie mit Pyrrolidinocyclopenten, wobei 8 erhalten wird[37], zu einem 1,5-Dipol, sondern zu dem 1,3-Dipol 9[36].

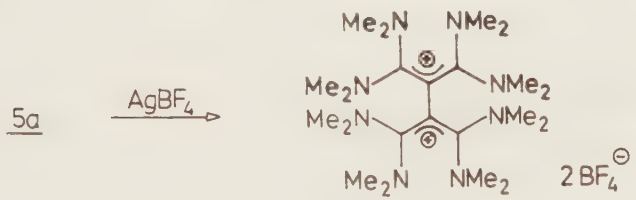


9



8

9 ist ein Kohlenstoffanalogon des Oxyallylkations. Oxyallylkationen[34,35,38,39] spielen als Zwischenprodukte eine große Rolle bei (4+3)-Cycloadditionen, die u.a. zu Tropanalkaloiden führen. Oxidation von 5a mit Silbersalzen[36] führt zu dem Dikationsalz 10. Als Zwischenstufe bei der Bildung von 10 ist ein Radikalkation anzunehmen.

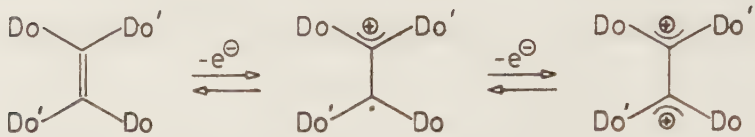


10

Der Übergang von 5a in 10 ist mit der oxidativen Kupplung des 1,1-Bis-(dimethylamino)-propens zu einem Diamidiniumsalz[40] zu vergleichen.

Infolge der starken Donoreigenschaften gleichen die Allene 5 den um ein C-Atom "kürzeren" elektronenreichen Olefinen, wie z.B. Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen (TDAE) 11a[41]. Durch Oxidationsmittel wie KupferI- oder SilberI-Salze werden 11a zwei Elektronen entzogen[41]. TDAE geht dabei in das Dikation $TDAE^{2+}$ 13a über. Durch Komproportionierung von 11a und 13a erhielten Kuwata und Geske[42] das Radikalkation 12a.

Oxidation des Tetramethoxyethylens 11b mit Jod führt zu 13b, dessen Existenz nur durch indirekte Hinweise nahegelegt wird[43].



11 12 13

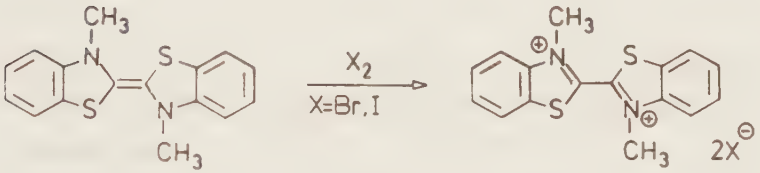
Redoxsystem A: a) Do,Do'= NMe_2
B: b) Do,Do'= OMe
C: c) Do,Do'= SMe
D: d) Do= NR_2,Do'= SR'

Die Oxidation des analogen Tetrathioethylens 11c wurde elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie durchgeführt[44]. In Acetonitril wurde dabei ein irreversibler Zwei-Elektronenübergang zum Dikation 13c gefunden, in Nitromethan ein reversibler Ein-Elektronenübergang zum Radikalkation 12c. Das entstehende Radikalkation 12c ist demnach stabil, während das Dikation 13c nicht mehr stabil ist.

Ein Hinweis auf die schwächeren Donoreigenschaften der Methylthio- gegenüber der Dimethylaminogruppe zeigt sich darin, daß 11c wesentlich schwerer oxidiert wird als 11a. Das Redoxpotential des Systems C ist um mehr als 1.1 V zu positiveren Werten verschoben[42,44]. Eine interessante Ab-

stufung des Redoxpotentials für solche einfachen Verbindungen sollte durch das System D erreicht werden können, das sowohl die Strukturelemente von A als auch von C enthält.

Das durch Oxidation von 14 mit Jod oder Brom entstehende Dikation 15 konnte als Salz isoliert werden[45]. Demnach

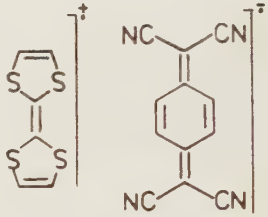


14 15

war zu erwarten, daß auch die einfachen Vertreter 13d stabil sind. Ein bequemer Zugang zu den Dikationen 13d wäre durch Alkylierung von Dithiooxamiden zu erreichen.

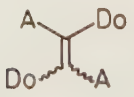
Die Systeme A und C stellen zweistufige Redoxsysteme dar. Zweistufige Redoxsysteme sind seit den Arbeiten von Wurster[46,47] und Weitz[48,49] bekannt. Sie haben inzwischen technische Bedeutung als Katalysatoren für photographische Entwickler[50], als Redoxindikatoren[51] und als Herbicide[52] erlangt. Alle diese Anwendungen sind an einen bestimmten, meist eng begrenzten Potentialbereich gebunden.

Die auftretenden Radikalionen haben in jüngster Zeit besonderes Interesse als eindimensionale elektrische Leiter[53-55] erregt. Als bekanntestes Beispiel sei der Radikalionenkomplex 16[56] genannt, der durch seine hohe Leitfähigkeit (650 S cm^{-1} bei Raumtemperatur)[57] eine herausragende Stellung erlangt hat. Dabei ist für die Leitfähigkeit ein nur partieller Ladungsübergang wichtig, d.h. das Redoxpotential des Tetracyanchinodimethans (TCNQ) und des Radikalkationenbildners müssen ähnlich sein. Unter diesem Aspekt schien es sinnvoll, den Einfluß der "gemischten" Substituenten im System D auf die Redoxeigenschaften - auch im Hinblick auf eventuell auftretende Leitfähigkeit - zu untersuchen.



16

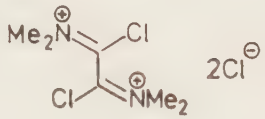
Schließlich seien noch die Olefine 17 erwähnt, die als Bindeglied von den elektronenreichen Olefinen 11 zum elektronenarmen Tetracyanethylen angesehen werden können.



17

a) Do=NMe_2, A=Cl
b) Do=NMe_2, A=F
c) Do=NMe_2, A=CN

17b und 17c wurden von Böhme und Sutuyo[58] aus 17a hergestellt. Oxidation von 17a mit elementarem Chlor führt zu dem Oxamidchlorid 18, das wegen seiner Instabilität als praktisch nicht isolierbar beschrieben wurde[58,59].



18

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es,

-- den Einfluß von Substituenten, speziell von Acceptoren, auf die Stabilität von Vinamidiniumsalzen zu untersuchen;

-- Reaktionen von elektronenreichen Allenen mit Diazoverbindungen durchzuführen;

-- Bis-(alkylthio-methyleniminium)-salze 13d herzustellen, ihre Redoxeigenschaften zu untersuchen und mit Hilfe dieses Redoxsystems TCNQ-Komplexe zu erzeugen.

8 Allgemeiner Teil

1. Zur Stabilität von Vinamidiniumsalzen

1.1. Allgemeines

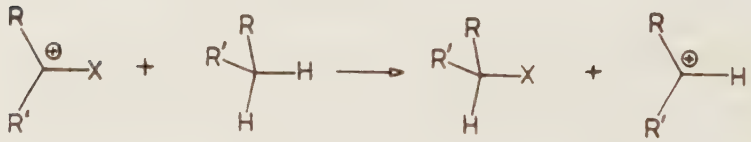
Ersatz eines Wasserstoffes durch einen Donorrest führt bei Carbokationen nach allgemeiner Auffassung zu einer Stabilisierung, Ersatz durch einen Acceptorrest zu einer Destabilisierung. Demgegenüber steht eine große Zahl neuerer theoretischer und experimenteller Arbeiten, die eine gewisse Stabilisierung von Carbokationen auch durch Acceptorreste zeigen.

So berechneten Reynolds, Taft, Topsom et al.[20,21] anhand des π-Elektronen-Transferparameters $\sum q\pi$ die Fähigkeit von Substituenten, π-Elektronendichte auf Kationen RCH_2^+, $RC_6H_4CH_2^+$ und $RCH{=}CHCH_2^+$ zu verschieben, und verglichen die erhaltenen $\sum q\pi$-Werte mit denen neutraler Benzolderivate. In Tabelle 1 sind die Werte für einige Substituenten R aufgeführt. Negatives Vorzeichen bedeutet dabei π-Elektronenschub durch den Substituenten.

Tab. 1 π-Elektronen-Transferparameter für Substituenten R

R	NH_2	CH_3	CF_3	CN	CHO	NO_2
RCH_2^+	-566	-113	-29	-262	-155	-76
$RCH{=}CHCH_2^+$	-434	-58	-15	-105	-77	-36
$p\text{-}RC_6H_4CH_2^+$	-284	-29	-4	-33	-20	-10
$p\text{-}RC_6H_5$	-115	-8	+10	+21	+27	+19

Bei den Kationen wirken demnach alle aufgeführten Substituenten als π-Elektronendonoren, auch diejenigen, die sich in neutralen Benzolderivaten gewöhnlich als π-Elektronenacceptoren verhalten. Dieser Effekt scheint umso stärker zu sein, je instabiler das entsprechende Kation ist. Zum selben Ergebnis gelangen die Autoren, wenn sie die berechneten Bindungslängen C-R betrachten, da eine mesomere Stabilisierung zu einem erhöhten Doppelbindungsanteil und damit zu einer Verkürzung der Bindung C-R führt[21].
Tidwell, Houk und Mitarbeiter[18] berechneten Stabilisierungsenergien von Carbokationen anhand der folgenden isodesmischen Reaktion.

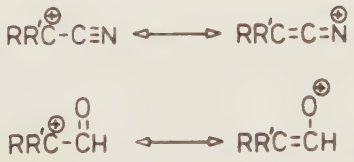


Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Negatives Vorzeichen bedeutet dabei Destabilisierung bezüglich X = H.

Tab. 2 Aus isodesmischen Reaktionen berechnete Stabilisierungsenergien ΔE (kcal/mol)

R	R'	X	ΔE
H	H	CN	-9.9
CH_3	H	CN	-14.7
CH_3	CH_3	CN	-17.3
H	H	CH_2CN	-22.5
H	H	CF_3	-37.3
OH	H	CN	-20.9
OH	H	CF_3	-35.6
H	H	CHO	-6.1
CH_3	H	CHO	-9.3

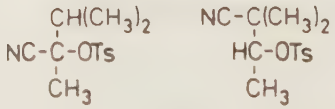
Aus dieser Tabelle kann man Folgendes ablesen:
Die Destabilisierung des Methylkations durch den Trifluormethylrest ist viel größer als die durch die Cyan- bzw. Formylgruppe. Dies führen die Autoren auf mesomere Elektronenübertragung des CN- und des CHO-Substituenten zurück, wozu die CF_3-Gruppe nicht fähig ist. Demnach sind folgende Strukturen von Bedeutung:



Die CF_3-Gruppe destabilisiert ein Kation durch den induktiven Effekt und die Destabilisierung ist nahezu unabhängig von weiteren Substituenten. Dagegen nimmt bei der Nitril- und Formylgruppe die Destabilisierung der Kationen durch die Einführung von Donoren stark zu. Dies bedeutet, daß die mesomere Elektronenübertragung durch die Cyan- bzw. Formylgruppe umso kleiner wird, je besser das Kation durch andere Substituenten stabilisiert ist.

Eine zum Carbeniumzentrum β-ständige Nitrilgruppe ergibt eine größere Destabilisierung als eine α-ständige. Im ersten Fall kommt nur der induktiv destabilisierende Effekt der Nitrilgruppe zum Tragen, im zweiten Fall wird er durch mesomere Stabilisierung gemindert.

Diese aus Rechnungen abgeleiteten Aussagen können durch experimentelle Ergebnisse voll bestätigt werden. Eine β-ständige CN-Gruppe bewirkt bei der Bildung von Carbokationen durch Solvolysereaktionen eine Geschwindigkeitsverringerung der Ionisierung von 10^4-10^7 gegenüber der H-Verbindung[60,61], während ein CN-Rest in α-Stellung nur eine von 10^3 zur Folge hat[22,61]. So zeigt z.B. der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Solvolyse von 19 und 20 in mit 2,6-Lutidin gepuffertem 2,2,2-Trifluor-



19

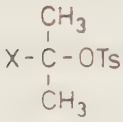
20

$$\frac{k_{\alpha\text{-CN}}}{k_{\beta\text{-CN}}} = 1.53 \times 10^4$$

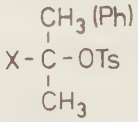
ethanol[61], daß sich das Kation aus 19 15000-mal schneller bildet als aus 20.

Schema 2 faßt ausgesuchte experimentelle Beispiele der Solvolyse verschiedener Cyan-, Trifluormethyl- und Benzoylverbindungen zusammen. Die Solvolysen wurden in 2,2,2-Trifluorethanol (Ausnahme: 26 in Essigsäure) durchgeführt. 2,2,2-Trifluorethanol begünstigt aufgrund seiner geringen Nucleophilie S_N1-Reaktionen gegenüber S_N2-Reaktionen.

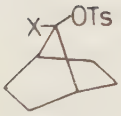
Schema 2 Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei der Solvolyse H- und X-substituierter Verbindungen



3 $\frac{k_H}{k_{CN}}$ [22a] $= 10^3$

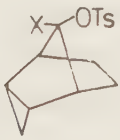


21 $\frac{k_H}{k_{CF_3}}$ [26] $= 10^5$-10^6



22

$\frac{k_H}{k_{CN}}$ [22b] $= 10^2$



23

$\frac{k_H}{k_{CN}}$ [62] $= 10^4$

24

$\frac{k_H}{k_{CN}}$ [22b] $= 10^5$

Fortsetzung von Schema 2

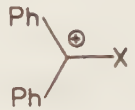
25 $\frac{k_H}{k_{CN}} = 10^6$ [22b]

26 $\frac{k_H}{k_{C(=O)-Ph}} = 8$ [63]

Der stabilisierende Effekt der CN- gegenüber der CF_3-Gruppe kann an den experimentellen Daten von 3 und 21 abgelesen werden, die eine geringere Verlangsamung der Solvolysegeschwindigkeit durch den CN- als durch den CF_3-Rest zeigen.

Auch die Benzoylgruppe destabilisiert ein Carbokation weniger als die CF_3-Gruppe. Bei 26 beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_H/k_{PhCO} 8 [63], verglichen mit Werten zwischen 10^4 und 10^7 für k_H/k_{CF_3} [26,27]. Auch hier tritt eine Delokalisierung der positiven Ladung auf[25].
In den Norbornylderivaten 22 bis 25 nimmt mit zunehmender Stabilität der entstehenden Kationen die relative Reaktionsgeschwindigkeit der nitrilsubstituierten Vertreter bezüglich der H-Verbindungen ab. Dies steht im Einklang mit den theoretischen Ergebnissen, daß ein stabileres Kation durch die Nitrilgruppe stärker destabilisiert wird als ein weniger stabiles.

Die direkte Untersuchung langlebiger Carbokationen vom Typ 27 mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie brachte nicht die erwartete Beziehung zwischen dem Destabilisierungseffekt eines Substituenten und der chemischen Verschiebung der kationischen C-Atome. So destabilisiert CF_3, wie bereits ausgeführt wurde, stärker als H oder COPh, doch ist das kationische C-Atom bei X = CF_3 am schwächsten entschirmt[25]. Dagegen gelang es Olah[28], durch ^{15}N-NMR-Untersuchungen zu zeigen, daß 27a (X = CN) partiellen Nitreniumioncharakter besitzt, und damit direkt zu beweisen, daß die positive Ladung über die Nitrilgruppe delokalisiert wird.

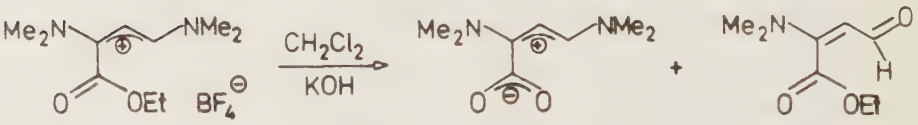


27

Zusammenfassend ergibt sich, daß Carbokationen durch α-ständige Acceptorreste wie CN oder RCO induktiv destabilisiert aber mesomer stabilisiert werden. Dieser mesomer stabilisierende Effekt tritt nur bei starken Elektronenmangelsystemen auf. Sobald Carbokationen durch weitere Substituenten stabilisiert werden, nimmt der mesomere Effekt der Acceptorreste stark ab, während der induktive Effekt unverändert bleibt.

Stabile Carbokationen, wie die in der Einleitung beschriebenen Vinamidiniumsalze sollten deshalb durch Acceptorreste nur destabilisiert werden. Umso überraschender war daher die Beobachtung, daß bei der Hydrolyse des 1-Ethoxycarbonyl-

vinamidiniumsalzes 28 das Cyaninsystem nur in einer Nebenreaktion angegriffen (3%), hauptsächlich aber der Ester hydrolysiert wird (97%)[13].



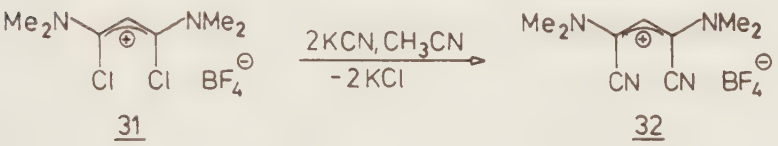
28 29 30

Nach HMO-Berechnungen befindet sich die höchste positive Ladungsdichte am C-3. Ein nucleophiler Angriff sollte deshalb bevorzugt am C-3 erfolgen, was auch für eine große Anzahl von Nucleophilen experimentell bestätigt wurde[13]. Sollte auch in diesem Fall eine Stabilisierung des Kations durch den Acceptorrest auftreten? Der Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von Vinamidiniumsalzen war bisher nicht untersucht worden und sollte deshalb in Angriff genommen werden.

1.2. 1-Cyano-3-dimethylamino-N,N-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat 34

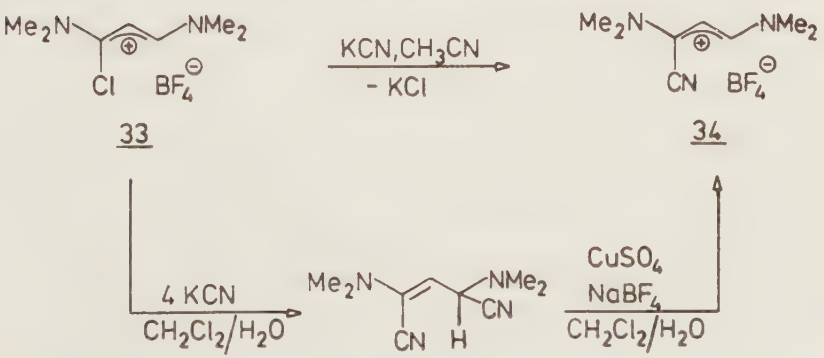
1.2.1. Herstellung von 34

Mertz[14] konnte aus dem Dichlorvinamidiniumsalz 31 mit Kaliumcyanid in wasserfreiem Acetonitril das Dicyanvinamidiniumsalz 32 in guter Ausbeute herstellen.



31 32

Setzt man das 1-Chlorvinamidiniumsalz 33 mit einem Äquivalent Kaliumcyanid um, so erhält man das farblose Salz 34 nur in sehr geringer Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4). Besser ist es, 33 mit einem Überschuß von Kaliumcyanid in dem Zweiphasensystem Methylenchlorid/Wasser



33 34

35

zur Reaktion zu bringen. Man erhält das Enamin 35 als farbloses Öl (spektroskopische Daten siehe Tabelle 3). 35 wird auch erhalten, wenn man 34 mit Kaliumcyanid umsetzt. Durch Umsetzung von 35 mit überschüssigem Kupfersulfat und Natriumtetrafluoroborat gelingt es, 34 in insgesamt guter Ausbeute zu erhalten.

Tab. 3 Spektroskopische Daten von 35

Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR (KBr) ν(cm^{-1})
35	2.36 (s,6H; NMe)	2229 (CN)
	2.85 (s,6H; NMe)	1617
	4.35 (d,J=10Hz,1H; CHN)	
	4.88 (d,J=10Hz,1H; C=CH)	

1.2.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von 34

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 34 zeigt neben den Signalen der Dimethylaminoprotonen, die eine ähnliche Verschiebung wie die Dimethylaminoprotonen in 28 aufweisen, noch zwei Dubletts bei 5.67 ppm und 7.91 ppm, die den Protonen an C-2 und C-3 zuzuordnen sind. Im Vergleich zu den C-2- bzw. C-3-Protonen von 28 ergibt sich eine Tieffeldverschiebung von 0.31 bzw. 0.41 ppm, wogegen die Lage des C-2-Protons von 32 praktisch gleich ist wie bei 34 (siehe Tabelle 4).

Dieser Befund deutet darauf hin, daß die Nitrilgruppe ein stärkerer Acceptorrest ist als die Estergruppe. Eine zweite Nitrilgruppe dagegen bewirkt keine weitere Elektronenverarmung des Cyanins. Dies könnte damit erklärt werden, daß hier dem induktiven Elektronenzug ein mesomerer Elektronenschub entgegentritt.

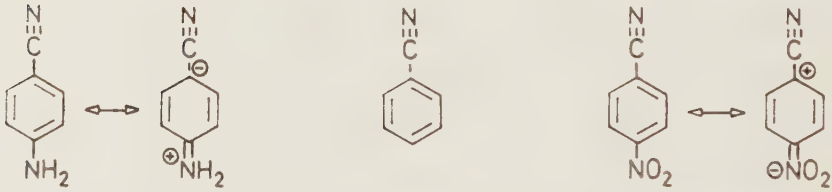
Tab. 4 Spektroskopische Daten von 28, 32 und 34

Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR (KBr) ν(cm^{-1})	UV/VIS(CH_3CN) λmax(nm(lgε))
34	3.21 (s,6H; NMe) 3.47 (s, 3.51 (s, 6H; NMe) 5.67 (d,J=11Hz,1H; H-2) 7.91 (d,J=11Hz,1H; H-3)	1648 1605	350(4.52)
28	5.36 (d,J=12Hz,1H; H-2) 7.50 (d,J=12Hz,1H; H-3)		
32	5.70 (s,1H; H-2)		

Trotz der unsymmetrischen Ladungsverteilung zeigt 34 ebenso wie die Verbindung 32[59] im Infrarotspektrum keine Nitrilbande. Die Abwesenheit einer Cyanbande im IR-Spektrum beweist allerdings nicht, daß eine Verbindung keine Cyangruppen enthält[60]. Die Cyanbande kann von wechselnder Intensität sein und gelegentlich auch garnicht beobachtet

werden. So wird bei p-donorsubstituierten Benzonitrilen eine hohe, bei p-acceptorsubstituierten eine geringe Intensität der Cyanbande gefunden[61] (siehe Schema 3). Da im Cyaninsalz 34 sich in α-Position zur Nitrilgruppe die positive Partialladung des Allylkations befindet, ist verständlich, daß bei dieser Verbindung im IR-Spektrum keine Nitrilbande auftritt.

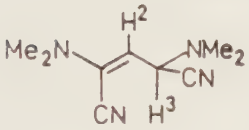
Schema 3 Relative Intensitäten (I_{rel}) der Cyanbanden in den IR-Spektren p-substituierter Benzonitrile[61]



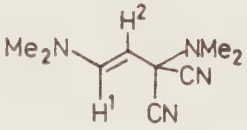
1.2.3. Zur Struktur des γ-Cyanocrotonsäurenitrils 35

Die bei der Reaktion von 33 mit überschüssigem Kaliumcyanid gebildete Verbindung 35 könnte in der Struktur 35 oder 35A vorliegen. Zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten kann man die ^{1}H-NMR-Spektren der bekannten Verbindungen 36[13] und 37[64] zum Vergleich heranziehen (siehe Tabelle 5). Für 37 liegt der δ-Wert von H-1 bei 5.92 ppm. Für das Signal von H-1 von 35A würde man einen ähnlichen

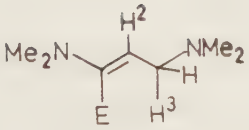
Wert, oder, bedingt durch die beiden Nitrilgruppen, sogar eine Tieffeldverschiebung erwarten. Daß sich dagegen eine Hochfeldverschiebung von mehr als 1 ppm zeigt, spricht gegen die Struktur 35A. Für 35 sprechen die ähnlichen δ-Werte der Signale von H-2 von 35 und 36. Das H-3-Signal von 35



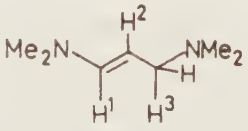
35



35A



36: E=CO_2Et



37

Tab 5 δ-Werte (ppm) einzelner ^{1}H-NMR-Signale der Verbindungen 35 bzw. 35A, 36 und 37

Verb.	H-1	H-2	H-3
35	-/-	4.88	4.35
35A	4.88	4.35	-/-
36	-/-	4.70	3.03
37	5.92	4.13	2.75

ist naturgemäß durch die benachbarte Nitrilgruppe gegenüber dem H-3-Signal von 36 tieffeldverschoben.
Löst man das γ-Cyanocrotonsäurenitril in d_4-Methanol und gibt eine katalytische Menge Natrium zu, so verschwindet im ^{1}H-NMR-Spektrum das Dublett bei 4.35 ppm, während aus dem Dublett bei 4.88 ppm ein Singulett wird. Dies spricht für einen H/D-Austausch am C-3 von 35, wogegen bei 35A das vinylische Proton H-2 ausgetauscht werden müßte. Die Summe aller Fakten deutet auf die Struktur 35 hin, so daß 35A ausgeschlossen werden kann.

1.2.4. Umsetzungen von 34

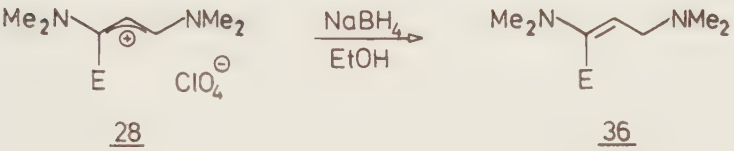
Die Tatsache, daß aus 34 durch Umsetzen mit Kaliumcyanid 35 entsteht, zeigt, daß 34 wie andere 1-acceptorsubstituierte Vinamidiniumsalze[13] gemäß dem Allopolarisierungsprinzip[65] am C-3 reagiert. Dies sollte mit weiteren Nucleophilen bestätigt werden.

1.2.4.1. Reduktion von 34 mit Natriumboranat

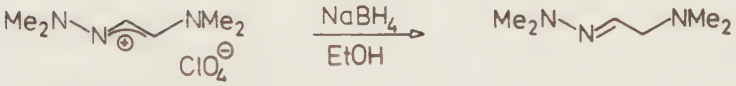
Jutz und Mitarbeiter[66] reduzierten die Vinamidiniumperchlorate 38 mit überschüssigem Natriumboranat in der Hitze bis zur Stufe der 1,3-Diaminopropane.

38

Unter weniger drastischen Bedingungen erhielten Sobotta[2] aus 28, bzw. Severin[67] aus dem 1-Azavinamidiniumsalz 39 die nicht völlig reduzierten Verbindungen 36 bzw. 40.

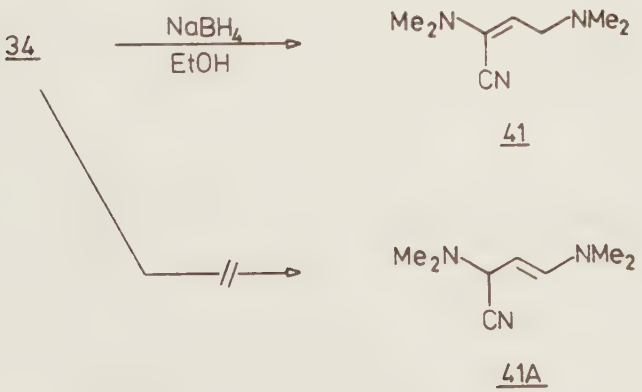


28 36



39 40

Reduziert man 34 mit Natriumboranat in Ethanol, so kann man das erwartete Enamin 41 isolieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6).



41 41A

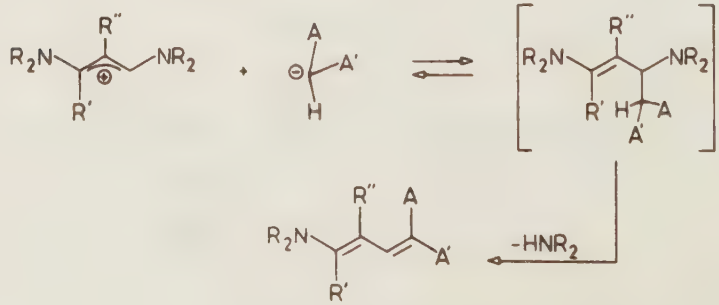
Tab. 6 Spektroskopische Daten von 41

Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(CCl_4) ν(cm^{-1})	UV/VIS (CH_3CN) λmax(nm(lgε))
41	2.25 (s,6H; NMe) 2.73 (s,6H; NMe) 3.13 (d,J=8Hz,2H; CH_2) 5.04 (t,J=8Hz,1H; C=C<u>H</u>CH_2)	2234 (CN) 1623	267(3.80)

Für 41A würde man im ^{1}H-NMR-Spektrum neben den Signalen der Dimethylaminoprotonen 3 Signale (2 Dubletts, 1 Triplett) im Verhältnis 1:1:1 erwarten. Wie Tabelle 6 zeigt, werden ein Dublett und ein Singulett im Verhältnis 2:1 erhalten. 41A kann somit ausgeschlossen werden.

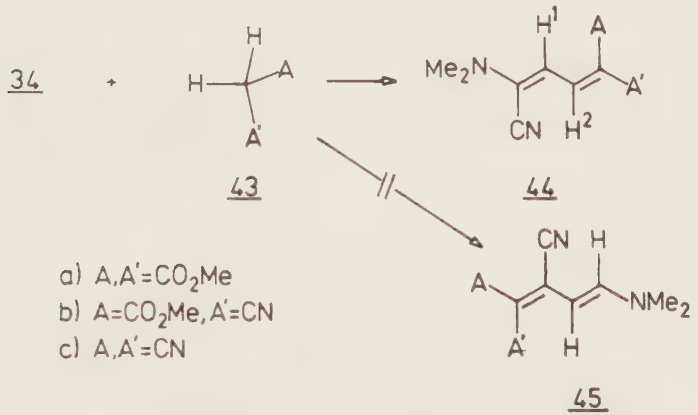
1.2.4.2. Umsetzung von 34 mit CH-aciden Verbindungen

Methylenaktive Verbindungen addieren sich an die elektrophilen Zentren C-1 bzw. C-3 des Vinamidiniumsystems[1,5]. Die Additionsprodukte sind nicht isolierbar; sie spalten rasch Dialkylamin ab und gehen in die Aminobutadiene 42 über (vgl. Zusammenfassungen[1,5]).

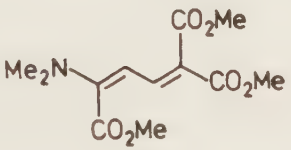


42

Als CH-acide Verbindungen wurden Malonester 43a, Cyanessigester 43b und Malononitril 43c ausgewählt. Die Reaktion von 34 mit 43 in Methylenchlorid liefert die gelben Butadiene 44 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 7).



Die Struktur 44 kann durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von 46[13] zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen betragen 12 Hz. Diese relativ großen Werte deuten auf trans-Anordnung und Doppelbindungsausgleich in donor-acceptor-substituierten Polyenen (Merocyaninen) hin[68-70]. Für die Kopplungskonstanten der Vinylprotonen in 45 sind größere Werte von etwa 15 Hz[69] zu erwarten. Die Schärfe der Protonensignale zeigt, daß in den drei Verbindungen 44



46

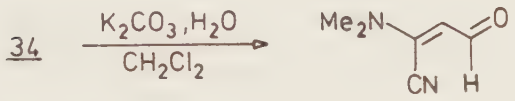
jeweils nur ein Isomeres auftritt (bei 44a und 44c sind jeweils zwei, bei 44b sind vier E,Z-Isomere möglich).

Tab. 7 Spektroskopische Daten von 44

Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda max(nm(lg\varepsilon))$
44a	3.08 (s,6H; NMe) 3.74 (s, 6H; CO_2Me) 3.77 (s, 6.42 (d,J=12Hz,1H; H-1) 7.77 (d,J=12Hz,1H; H-2)	2235 (CN) 1698 (CO) 1685 (CO)	374(4.50)
44b	3.20 (s,6H; NMe) 3.80 (s,3H; CO_2Me) 5.91 (d,J=12Hz,1H; H-1) 8.08 (d,J=12Hz,1H; H-2)	2214 (CN) 2240 (CN) 1720 (CO)	387(4.58)
44c	3.24 (s,6H; NMe) 5.91 (d,J=12Hz,1H; H-1) 7.63 (d,J=12Hz,1H; H-2)	2221 (CN) 2211 (CN) 1588	393(4.55)

1.2.4.3. Hydrolyse von 34

Vinamidiniumsalze lassen sich zu Aminoacroleinen und diese weiter zu Malondialdehyden bzw. deren Salzen hydrolysieren[71]. Analog läßt sich 34 mit wässeriger Kaliumcarbonatlösung zum Aldehyd 47 umsetzen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 8).



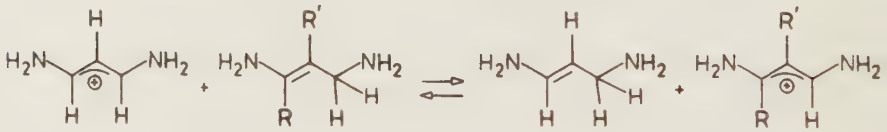
47

Tab. 8 Spektroskopische Daten von 47

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(CCl_4) ν(cm^{-1})	UV/VIS(CH_3CN) λmax(nm(lgε))
47	3.11 (s,6H; NMe)	2235(CN)	3.13(4.28)
	5.45 (d,J=8Hz,1H; C=CHCHO)	1668(CO)	
	9.52 (d,J=8Hz,1H; CHO)	1587	

1.3. MNDO-Rechnungen

Wie schon in Kapitel 1.1. ausgeführt, können Stabilisierungsenergien mit Hilfe isodesmischer Reaktionen berechnet werden. Der Einfluß elektronenziehender bzw. elektronenliefernder Substituenten auf Vinamidiniumsalze wurde aus den Reaktionsenthalpien folgender isodesmischer Reaktion bestimmt (MNDO-Rechnung):

I) 

Die Werte in Tabelle 9 geben die berechneten Reaktionsenthalpien wieder. Eine positive Reaktionsenthalpie bedeutet gegenüber dem Grundkörper eine Destabilisierung des substituierten Vinamidiniumsalzes, eine negative eine Stabilisierung. Für die Rechnungen wurden die Verbindungen dahingehend vereinfacht, daß Methyl- bzw. Ethylgruppen durch ein Proton ersetzt wurden. Als Modell für den p-Methoxyphenylrest, der aufgrund sterischer Effekte nicht mehr berechnet werden kann, wurde die Hydroxyethinylgruppe gewählt.

Tab. 9 Nach MNDO berechnete Reaktionsenthalpien ΔE (kcal/mol) für die isodesmische Reaktion (I)

R	NH_2	CO_2^-	CN	CO_2H_{pl}	CO_2H_{or}	H	H
R'	H	H	H	H	H	C≡COH	OH
ΔE	-11.2	-89.4	+9.3	+6.7	+6.4	0	+3.8
R	H	H	H	H	H		
R'	CN	NO_2	CO_2H_{pl}	CO_2H_{or}	2-Aza		
ΔE	+8.0	+10.9	+0.6	+5.3	+1.5		

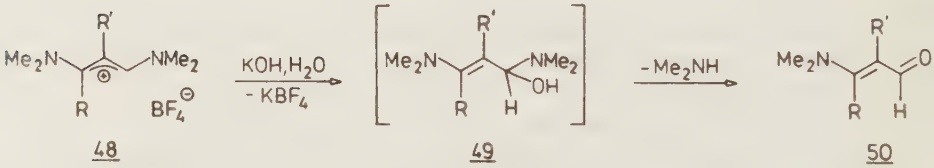
pl = planar; or = orthogonal

Die Tabelle zeigt, daß 1-donorsubstituierte Vinamidiniumsalze gegenüber dem Grundkörper stabilisiert , 1-acceptorsubstituierte destabilisiert sind. Donorsubstitution in 2-Stellung führt bei einem starken Donor zu Destabilisierung, während ein schwacher Donor keinen Effekt bewirkt. Auch bei den 2-acceptorsubstituierten Verbindungen tritt eine Destabilisierung auf. Dies ist deshalb überraschend, weil Vinamidiniumsalze am C-2 eine negative Partialladung tragen, worauf bereits Scheibe[72] hingewiesen hat.

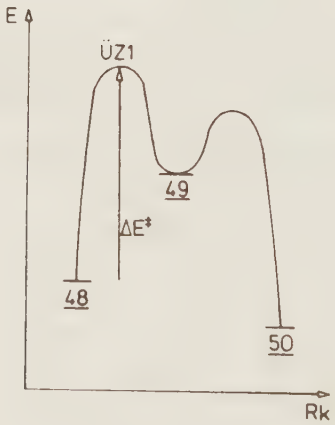
1.4. Konkurrenzversuche

Eine experimentelle Aussage über den Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von Vinamidiniumsalzen sollte durch Konkurrenzversuche erhalten werden. Als Reaktionstyp wurde die Hydrolyse gewählt. Diese Reaktion und das dazugehörige Energiediagramm ist in Schema 4 aufgeführt.

Schema 4 Alkalische Hydrolyse von Vinamidiniumsalzen



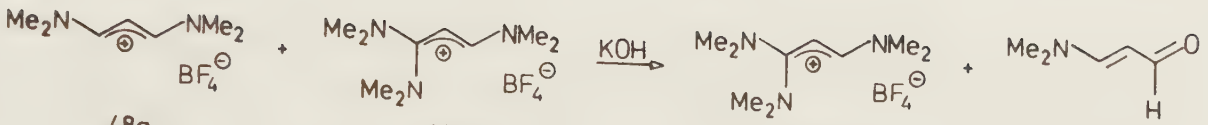
48 49 50



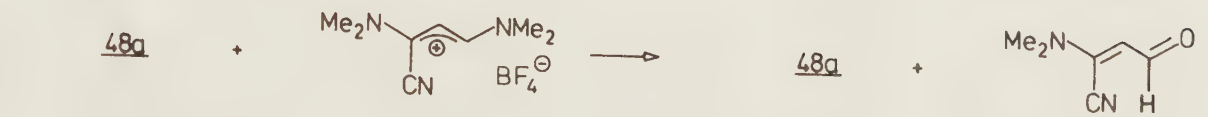
Die Reste R und R' besitzen auf die energetische Lage der Zwischenstufe 49, die ja ein neutrales Molekül darstellt, sicherlich einen wesentlich geringeren Einfluß als auf die energetische Lage des Kations 48. Demzufolge kann man die Energieniveaus für alle Zwischenstufen 49, unabhängig von den Resten R und R', in erster Näherung gleichsetzen. Dagegen unterscheidet sich die Lage der Energieniveaus von 48 für verschiedene Reste R bzw. R'. Der Übergangszustand ÜZ1 ist nach dem Hammond-Postulat[73] der Zwischenstufe 49 ähnlich. Ein stabileres Kation 48 reagiert daher langsamer als ein weniger stabiles.

Setzt man ein 1:1-Gemisch des unsubstituierten und eines substituierten Vinamidiniumsalzes mit einem halben Äquivalent Kaliumhydroxid um, so kann naturgemäß nur die Hälfte des Gemisches hydrolysiert werden. Die Produktverteilung gibt nach dem vorher Beschriebenen Aufschluß über die Stabilität der beiden Kationen zueinander. Die experimentellen Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

Alle aufgeführten Reaktionen wurden unter standardisierten Bedingungen in Acetonitril mit wässerigem Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur durchgeführt. Wie die Reaktionen a) bis i) zeigen, werden Vinamidiniumsalze durch Acceptorreste in 1-Stellung destabilisiert, durch Donorreste in 1-Stellung stabilisiert. Acceptorreste in 2-Stellung wirken destabilisierend, während bei Donorresten in 2-Stellung praktisch kein Effekt bzw. sehr schwache Destabilisierung auftritt.

a) 

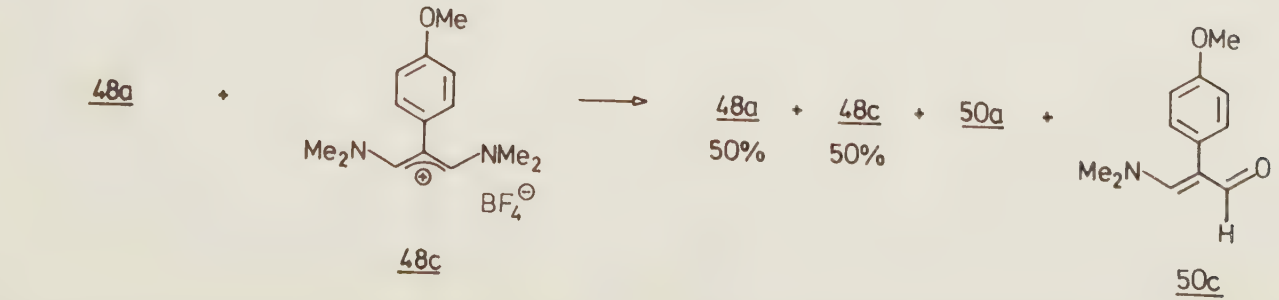
48a 48b 48b 50a

b) 

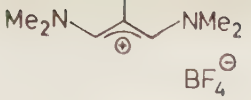
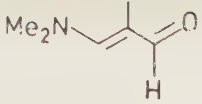
48a 34 48a 47

c)

48a 28 48a 29 30

d) 

48a 48c 48a 50% 48c 50% 50a 50c

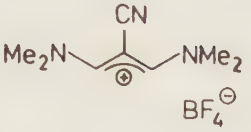
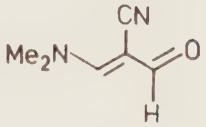
48a +  → 48a + 48d + 50a + 

48d

60% 40%

50d

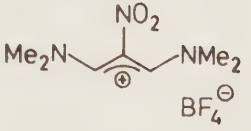
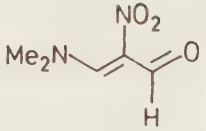
f)

48a +  → 48a + 

48e

50e

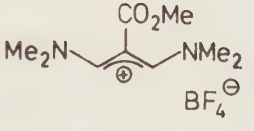
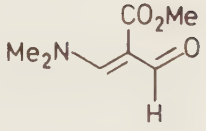
g)

48a +  → 48a + 

48f

50f

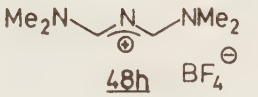
h)

48a  → 48a + 

48g

50g

i)

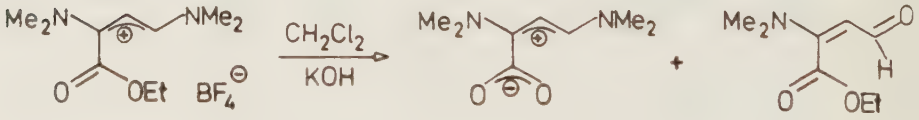
48a  → 48a + Zersetzungsprodukte

48h

Die Hydrolyse in dem Zweiphasensystem Methylenchlorid/Wasser ergab nur im Fall d ein abweichendes Ergebnis. In diesem Fall wird nur 48a hydrolysiert, während 48c unverändert zurückerhalten wird. Dies ist auf die schlechtere Löslichkeit von 48c gegenüber 48a in Wasser zurückzuführen, die durch die Lipophilie der Methoxyphenylgruppe bedingt ist. Somit wird die Hydrolyse von 48a bevorzugt.
Die Hydrolyse des Ethoxycarbonyl-vinamidiniumsalzes 28 (c) ist ein Sonderfall und mit den übrigen Ergebnissen nicht direkt vergleichbar, da hier ein anderes Produkt entsteht und vermutlich auch ein anderer Reaktionstyp vorliegt (siehe 1.5.).

1.5. Zur Hydrolyse von 28

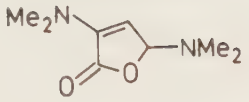
Die Hydrolyse von 28 führt zu dem Zwitterion 29. Als Nebenprodukt (<3%) findet man das Enaminon 30.



28 29 30

Dieses Verhalten von 28 bei der Hydrolyse wurde von Sobotta[13] auf folgende Weise erklärt: das Hydroxidion greift primär

am C-3 an. Die Bildung des Lactons 51 erfolgt schneller als die Abspaltung von Dimethylamin zum Enaminon 30. Aus 51 kann dann leicht durch Ringöffnung der Dipol 29 entstehen.

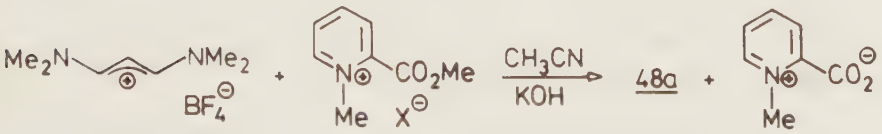


51

Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, daß das Hydroxidion direkt die Estergruppe angreift, da der Ester durch das benachbarte kationische System stark aktiviert ist.

Eine ähnlich aktivierte Estergruppe wie in 28 liegt in den Pyridiniumsalzen 52 vor. Quast und Mitarbeiter[74,75] zeigten, daß solche N-Methylpyridiniumcarbonsäureester durch wässerige Pottasche leicht zum Betain 53 verseift werden.

Setzt man ein Gemisch aus 52 und dem unsubstituierten Vinamidiniumsalz 48a mit einem halben Äquivalent Kaliumhydroxid in Acetonitril um, so wird 48a unverändert zurückerhalten.



48a + 52 → 48a + 53

48c + 52 → 48c + 53

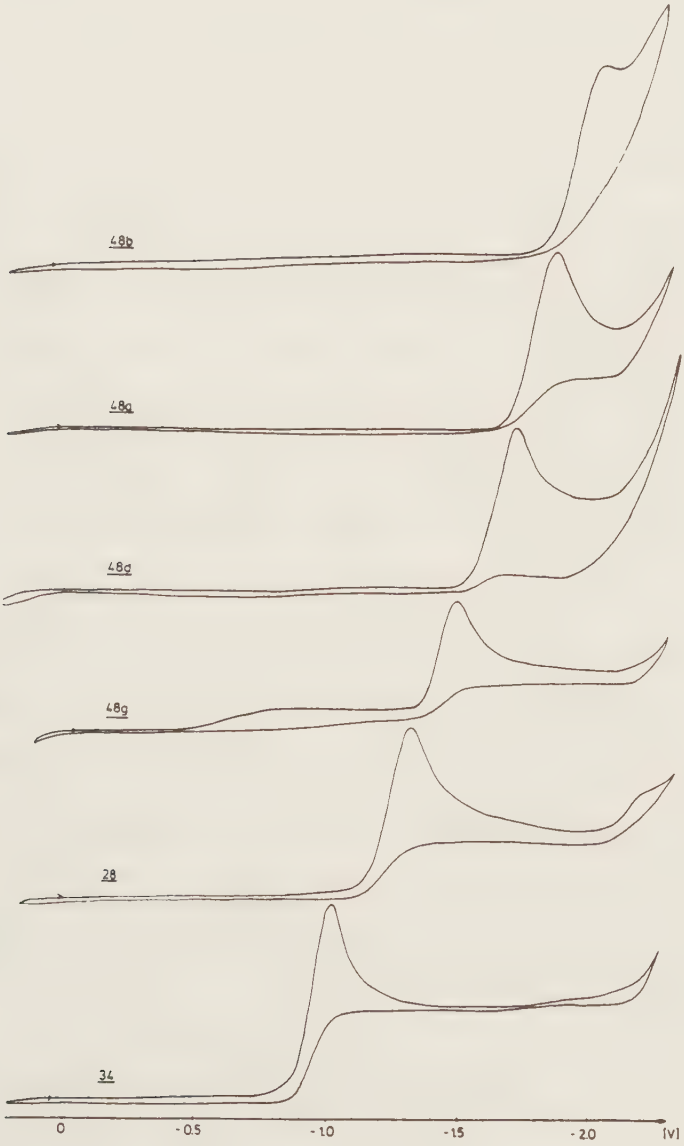
Das gegenüber 48a aktivierte 1-Cyan-vinamidiniumsalz 48c, das eine größere Reaktivität als 28 besitzt (siehe 1.6.), reagiert ebenfalls langsamer als 52. Nur 52 wird hydrolysiert, d.h. das Hydroxidion reagiert schneller mit der aktivierten Estergruppe in 52 als mit den Vinamidiniumsystemen 48. Demnach ist die zunächst überraschende Bildung des Dipols 29 bei der alkalischen Hydrolyse von 28 darauf zurückzuführen, daß die aktivierte Estergruppe in 28 schneller von Hydroxidionen angegriffen wird als das Vinamidiniumsystem.

1.6. Elektrochemische Reduktion von Vinamidiniumsalzen

Macoll[76] zeigte, daß die Reduktionspotentiale organischer Verbindungen einen linearen Zusammenhang mit den Energiewerten des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) aufweisen. Diese Korrelation wurde von mehreren Autoren bestätigt[77]. Aus diesem linearen Zusammenhang ist ersichtlich, daß die Stabilität einer Verbindung bei der elektrochemischen Reduktion von der Lage des LUMO's abhängt: je tiefer das LUMO energetisch liegt, desto leichter wird eine Verbindung reduziert, und umgekehrt.

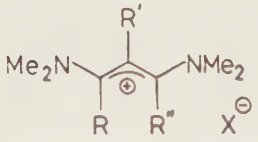
Die Reduktionspotentiale von Vinamidiniumsalzen wurden mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie ermittelt (siehe Abb. 1). Alle Messungen wurden unter standardisierten Bedingungen in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat unter Argonatmosphäre durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente Platin, die Vergleichselektrode war Silber/Silberchlorid.

Abb. 1 Cyclische Voltammogramme von Vinamidiniumsalzen



Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, hängt die Lage der Reduktionspotentiale stark von den jeweiligen Substituenten ab. Alle Kurven stellen irreversible Prozesse dar, d.h. die an der Elektrode aus den Kationen entstehenden Radikale reagieren schneller weiter, als daß sie wieder oxidiert werden können. Für irreversible Prozesse in der cyclischen Voltammetrie gibt es kein allgemein gültiges Verfahren zur Bestimmung von Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen[78]. Um zu einer Aussage über den Substituenteneinfluß auf die Vinamidiniumsalze zu gelangen, wurden die Potentiale an den Kurvenmaxima bestimmt. Die Potentialwerte an den Kurvenmaxima sind abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit und der Konzentration der zu messenden Substanz[78]. Da in dieser Arbeit für alle Vinamidiniumsalze dieselben experimentellen Parameter verwendet wurden, können die an den Kurvenmaxima bestimmten relativen Reduktionspotentiale innerhalb einer Reihe miteinander verglichen werden. Für die Vinamidiniumsalze 48a und 48b weichen die auf diese Art bestimmten relativen Potentiale um 0.21 V bzw. 0.23 V von den von Arnold[79] polarographisch gegen die Kalomelelektrode als Referenzelektrode ermittelten Werten der Reduktionspotentiale ab. Tabelle 10 beinhaltet die ermittelten relativen Reduktionspotentiale von Vinamidiniumsalzen sowie die nach MNDO berechneten Energien der LUMO's.

Tab. 10 Reduktionspotentiale E_{red}(V) und Energien ε(eV) der LUMO's von Vinamidiniumsalzen



Verb.	R	R'	R''	E_{red} (V)	ε(eV)
48a	H	H	H	-1.84	-5.389
48b	NMe_2	H	H	-2.04	-4.818
34	CN	H	H	-1.01	-5.919
28	CO_2Et	H	H	-1.31	-5.798(pl) -5.699(or)
48c	H	p-$MeOC_6H_4$	H	-1.74	-5.262
48d	H	OMe	H	-1.67	-5.569
48e	H	CN	H	-1.58	-5.704
48f	H	NO_2	H	-1.12	-5.968
48g	H	CO_2Me	H	-1.46	-5.483(pl) -5.592(or)
48h	H	2-Aza	H	-1.87	-5.512
48i	H	Cl	H	-1.62	-5.606
33	Cl	H	H	-1.42	-5.689
48k	NMe_2	H	NMe_2	-2.32	
48l	SMe	H	SMe	-1.49	-5.437
32	CN	H	CN	-0.60 -1.09	-6.340
31	Cl	H	Cl	-0.48	-5.948

pl = planar; or = orthogonal

Die Korrelation der berechneten LUMO-Energien ε mit den Reduktionspotentialen (E_{red}) ist in Abbildung 2 dargestellt.

Abb. 2 Abhängigkeit der Reduktionspotentiale E_{red} von Vinamidiniumsalzen von den LUMO-Energien ε.

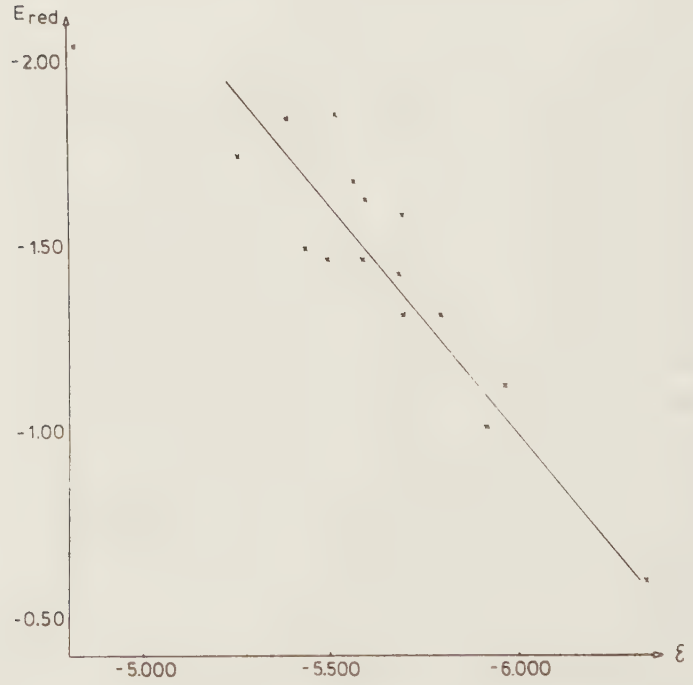


Abbildung 2 zeigt gut die lineare Abhängigkeit der LUMO-Energien von den Reduktionspotentialen. Abweichungen von der Geraden sind auf eine gewisse Fehlerbreite bei der Bestimmung der Reduktionspotentiale und vor allem bei den Berechnungen der LUMO-Energien zurückzuführen.

1.7. Diskussion

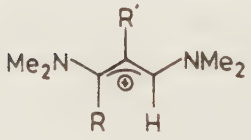
Substituenten in Vinamidiniumsalzen haben sowohl elektronische als auch sterische Effekte, die nicht voneinander getrennt werden können. Bei den 1-substituierten Verbindungen ist der sterische Effekt nach den Taft'schen sterischen Konstanten[80] im Fall von 34(R=CN) und 33(R=Cl) allerdings ziemlich gering; im Fall von 28($R=CO_2Et$) und 48b($R=NMe_2$) dagegen kann er nicht mehr vernachlässigt werden.

Durch Donoren in 1-Stellung werden Vinamidiniumsalze in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Rechnungen (siehe 1.3.) erwartungsgemäß stabilisiert. Bei dem entsprechenden Konkurrenzversuch (Fall a) wird nur das unsubstituierte Vinamidiniumsalz 48a hydrolysiert, während 48b(R=NMe) quantitativ zurückerhalten wird. Dazu paßt, daß das Reduktionspotential von 48b gegenüber 48a zu negativeren Werten verschoben ist, d.h. 48b wird schwerer reduziert und reagiert langsamer mit Nucleophilen.

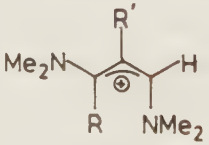
Acceptoren in 1-Stellung lassen aufgrund der Rechnungen eine Destabilisierung erwarten. Wie der Konkurrenzversuch b) zeigt, wird mit einer Nitrilgruppe als Acceptor (34) nur das substituierte System angegriffen, wogegen 48a unverändert bleibt. Die Hydrolyse von 28($R=CO_2Et$) wurde bereits unter 1.5. behandelt. Bei den Reduktionspotentialen läßt sich in der Reihe $H \rightarrow Cl \rightarrow CO_2Et \rightarrow CN$ eine Verschiebung zu positiveren Werten ablesen, was einer zunehmenden Destabilisierung ent-

spricht. Nach diesen Werten ist von den untersuchten 1-substituierten Vinamidiniumsalzen das 1-cyansubstituierte (34) am stärksten destabilisiert.

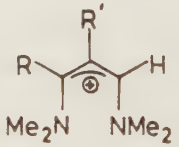
Offenkettige Vinamidiniumsalze liegen in der W-Form 48A vor[1]. Für 1-substituierte Vinamidiniumsalze geht dies aus der Größe der vicinalen H-H-Kopplungskonstanten in den ^{1}H-NMR-Spektren hervor[81]. Für den Grundkörper 48a wurde die W-Form zudem durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt[82].



48A



48B



48C

Bei 2-substituierten Vinamidiniumsalzen haben sterische Wechselwirkungen mit dem Substituenten (zwei 1,2-Wechselwirkungen) ein größeres Gewicht als bei den 1-substituierten (eine 1,3-Wechselwirkung). Durch sterische Einflüsse kann die Koplanarität der W-Form 48A gestört werden. Eine Verdrillung der planaren W-Form 48A muß wegen der eingeschränkten Konjugation des Allylsystems mit den Aminogruppen zu einer geringeren Stabilisierung des Systems führen. Es ist aber auch denkbar, daß durch den sterischen Effekt großer Substituenten in 2-Stellung die Sichelform 48B bzw. die U-Form 48C bevorzugt wird.

Die Abweichung von der energetisch günstigsten W-Form kann aus den UV/VIS-Spektren abgeschätzt werden. Scheibe[83] fand, daß das längstwellige Maximum im UV/VIS-Spektrum von Vinamidiniumsalzen bei der Sichelform und der U-Form gegenüber der W-Form bathochrom verschoben ist.

48A,R,R'=H,absorbiert bei 310 nm;
48B,R,R'=H, bei 340 nm und 54 als Modell für 48C,R,R'=H, bei 352 nm[83b].

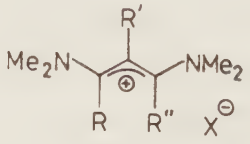
54

Vergleicht man diese Werte mit denen der längstwelligen Absorptionsmaxima der eingesetzten Vinamidiniumsalze (siehe Tabelle 11), so kann man das Vorliegen der Sichel- bzw. U-Form in diesen Fällen ausschließen.

Im HMO-Modell werden durch einen Acceptor an C-2 die Energien des HOMO's abgesenkt, bzw. durch einen Donor an C-2 angehoben, während die Lage des LUMO's unverändert bleibt. Somit ist für 2-acceptorsubstituierte Vinamidiniumsalze eine hypsochrome, für 2-donorsubstituierte eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima zu erwarten.

Tabelle 11 enthält die längstwelligen Absorptionsmaxima einiger 2-substituierter Vinamidiniumsalze. Tatsächlich tritt nur bei der Cyangruppe als Acceptor die erwartete hypsochrome Verschiebung auf. Die Methoxycarbonyl- und die Nitrogruppe verursachen sogar eine bathochrome Verschie-

Tab. 11 Längstwellige Absorptionsmaxima 2-substituierter Vinamidiniumsalze 48, R, R''=H (λmax in nm)

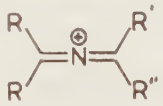


R'	H	CN	CO_2Me	NO_2	OMe	C_6H_5	p-$MeOC_6H_4$	p-$EtO_2CC_6H_4$	2-N
λmax	310	289	312	330	322	314	314	313	270
Lösungsmittel	EtOH	EtOH	CH_2Cl_2	EtOH	CH_3CN	EtOH	EtOH	EtOH	?
lgε	4.74	4.33	4.30	3.94	4.66	4.12	4.26	4.39	4.60
Lit.	18	18	24	18	25	18	18	18	26

bung. Dies muß mit einer Verdrillung des Vinamidiniumsystems in den beiden letzten Fällen erklärt werden. Phenylsubstituierte Vinamidiniumsalze absorbieren unabhängig von den p-Substituenten bei der gleichen Wellenlänge. Daraus kann man schließen, daß der Phenylrest nicht koplanar mit dem Cyaninsystem ist[84]. Die leicht bathochrome Verschiebung gegenüber der H-Verbindung muß ebenfalls mit einer Verdrillung des Vinamidiniumsystems erklärt werden. Für die Methoxyverbindung wird nach dem HMO-Modell eine bathochrome Verschiebung erwartet, die auch gefunden wird. Der Platzbedarf des Methoxyrestes ist allerdings sicherlich größer

als der einer orthogonal stehenden p-Methoxyphenylgruppe. Somit ist auch in diesem Fall eine Abweichung von der koplanaren Form zu vermuten.

Eine Erhöhung der Elektronegativität der 2-Position von 48, die zu keiner zusätzlichen sterischen Wechselwirkung führt, wird durch Azasubstitution erreicht. In diesem Fall wird das längstwellige Absorptionsmaximum deutlich zu kleineren Wellenlängen verschoben. Es liegt aber insofern ein Sonderfall vor, als 2-Azapropenyliumsalze auch in der linearen Struktur 55 vorliegen können. Reetz und Mitarbeiter[85] bzw. Schmidt[86] ordneten den nicht donor-substituierten Vertretern 55a und 55b, Würthwein[87] dem donor-substituierten Vertreter 55c die formulierte lineare Struktur zu.



55 a) R,R',R"=Ph
b) R,R',R"=Cl
c) R=Ph,R'=Me,R"=OEt

Insgesamt läßt sich sagen, daß die hier untersuchten 2-substituierten Vinamidiniumsalze, mit Ausnahme der Nitrilverbindung 48e und der Azaverbindung 48h ohne Berücksichtigung von elektronischen Einflüssen an sich schon durch sterische Effekte gegenüber dem Grundkörper 48a destabilisiert sind.

Für alle 2-acceptor-substituierten Vinamidiniumsalze wird von der Theorie eine Destabilisierung vorausgesagt. Dies wird durch die praktischen Versuche bestätigt. 48e(R'=CN),

48f($R'=NO_2$), 48g($R'=CO_2Me$) und die Azaverbindung 48h reagieren im Konkurrenzversuch wesentlich schneller als 48a. 48a wird in jedem dieser Fälle quantitativ zurückerhalten. Die Hydrolyse von 48h(R'=Aza) kann aber aus oben genannten sterischen Gründen nicht direkt mit der der übrigen Vinamidiniumsalze verglichen werden.

Die Reduktionspotentiale verschieben sich in der Reihe 2-Aza → H → 2-Cl → 2-CN → 2-CO_2Me → 2-NO_2 zu positiveren Werten, wobei diejenigen der 2-Azaverbindung 48h und des Grundkörpers 48a fast gleich groß sind. Demnach sollten 48a und 48h in etwa gleich stabil sein. Die 2-Nitro- und die 2-Methoxycarbonylgruppe wirken nach diesen Werten stärker destabilisierend als die 2-Chlor- bzw. 2-Nitrilgruppe. In den ersten beiden Fällen treten neben den elektronischen Effekten noch destabilisierende sterische Wechselwirkungen auf, die im Fall der 2-Chlor- bzw. 2-Nitrilverbindung minimal sein dürften. Die Destabilisierung durch den Nitrorest in 2-Stellung ist besonders stark: das Reduktionspotential des 2-Nitro-vinamidiniumsalzes 48f liegt im Bereich der 1-acceptor-substituierten Vinamidiniumsalze und zwar zwischen dem der 1-Cyan- (34) und dem der 1-Ethoxycarbonylverbindung (28). Die übrigen Acceptoren in 2-Stellung wirken weniger destabilisierend als diejenigen in 1-Stellung.

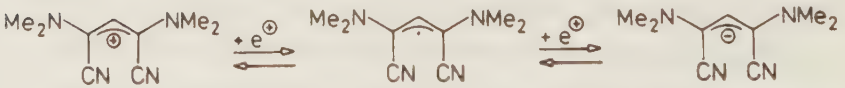
Donorreste in 2-Stellung sollten nach der Theorie entweder ebenfalls eine Destabilisierung bewirken (bei 48d,R'=OMe),

oder keinen energetischen Effekt haben (bei 48c,R'=p-$MeOC_6H_4$). In beiden Fällen wird die Theorie durch den Hydrolyseversuch bestätigt. Nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches zeigt ein 1:1-Gemisch von 48a und 48c, daß beide Salze gleich schnell mit Kaliumhydroxid reagieren. Im Fall von 48d(R'=OMe) ergibt sich nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches ein Verhältnis von 48a zu 48d wie 3:2. Somit wird für 48d eine schwache Destabilisierung gefunden. Dabei ist festzuhalten, daß die Destabilisierung durch sterische Effekte bei 48d, wie bereits diskutiert, sicherlich größer ist als in 48c. Bezogen auf die Werte der Reduktionspotentiale ist 48c stabiler als 48d, und beide sind weniger stabil als der Grundkörper 48a.

Bei den 1,3-disubstituierten Vinamidiniumsalzen treten im Fall von Methylthio- (48l) und Dimethylaminogruppen (48k) starke sterische Wechselwirkungen auf. So ergibt eine Röntgenstrukturanalyse für 48k einen Verdrillungswinkel von 30^{o} [33]. Die kleinen Substituenten CN in 32 bzw. Cl in 31 dürften dagegen nur geringfügige sterische Effekte bewirken. Die Reduktionspotentiale gehen in der Reihe 1,3-$(NMe_2)_2$→ H→ 1,3-$(SMe)_2$→ 1,3-$(CN)_2$→ 1,3-Cl_2 zu positiveren Werten über. Gemäß diesen Werten ist 48k(R,R''=NMe_2) von allen untersuchten Vinamidiniumsalzen am stärksten stabilisiert. Die beiden Methylthiogruppen in 48l verhalten sich eher wie schwache Acceptorreste: das Reduktionspotential von 48l ist dem des 1-Chlorvinamidiniumsalzes 33 ähnlich.

Überraschend ist, daß die 1,3-Dichlorverbindung 31 in der angegebenen Reihe stärker destabilisiert ist als die 1,3-Dicyanverbindung 32. Im Gegensatz dazu ist, wie bereits beschrieben, bei den monosubstituierten Vinamidiniumsalzen die 1-Cyanverbindung 34 wesentlich stärker destabilisiert als die 1-Chlorverbindung 33. Dies deutet darauf hin, daß in 32 der induktiv destabilisierende Effekt der beiden Nitrilgruppen durch einen mesomer stabilisierenden Effekt vermindert wird.

Ein Sonderfall zeigt sich im cyclischen Voltammogramm von 32: während alle anderen untersuchten Vinamidiniumsalze irreversible Kurven ergeben, treten bei 32 zwei Stufen auf, von denen die erste reversibel ist. Die 1-Cyan- bzw. 2-Cyanvinamidiniumsalze 34 bzw. 48e weisen in diesem Bereich keine Stufen auf. Die denkbare Reduktion einer Nitrilgruppe scheidet somit aus. Demnach wird durch Reduktion von 32 das unter diesen Bedingungen stabile Radikal 56 gebildet, das weiter zum Anion 57 reduziert wird. Bei 56 liegt der



32 56 57

Fall eines capto-dativ-substituierten Radikals vor, die nach Viehe[88] besonders gut stabilisiert sind. Trotz der

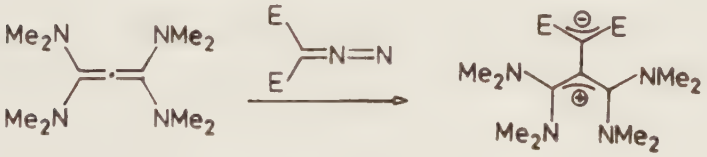
beiden Nitrilgruppen als Acceptoren wird das Anion 57 durch die Aminogruppen so stark destabilisiert, daß es schneller weiterreagiert als daß es wieder oxidiert werden kann.

2. Reaktionen des Tetrakis-(dimethylamino)-allens (5a)

2.1. Allgemeines

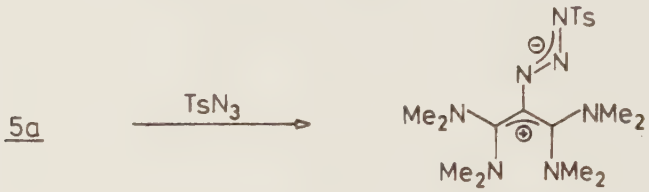
Wie bereits in der Einführung erwähnt, bildet Tetrakis-(dimethylamino)-allen (5a) mit elektronenarmen (Hetero-)-Kumulenen dipolare Produkte [7,36]. Die Stabilität dieser Zwitterionen beruht auf der guten Delokalisierung der positiven Ladung.

Mit 1,3-Dipolen reagiert 5a ebenfalls zu dipolaren Produkten. Mit Diazomalonester bildet sich allerdings nicht der erwartete 1,5-Dipol, sondern unter spontaner Stickstoffabspaltung der 1,3-Dipol 9[36].



5a 9

Keine Stickstoffabspaltung erfolgt bei der Addition von Tosylazid an 5a zu dem 1,5-Dipol 58[36].

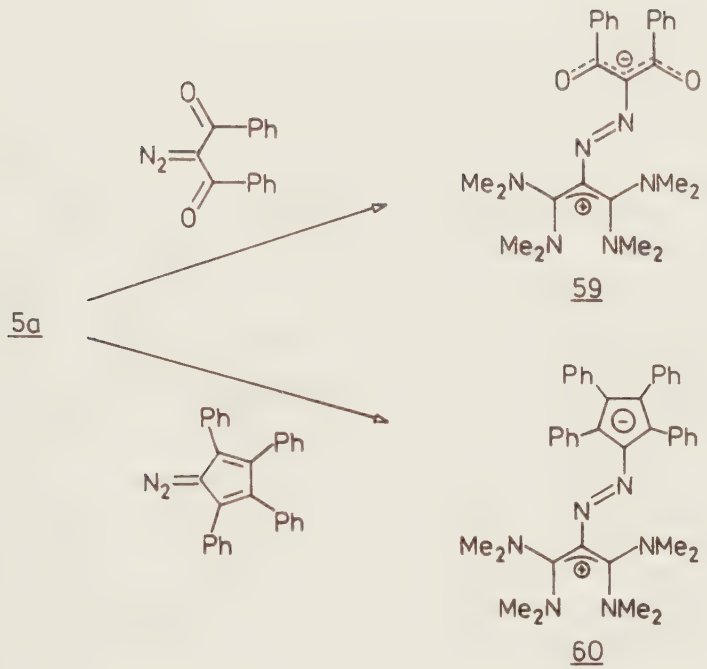


58

Der 1,3-Dipol 9 ist ein stabiles Kohlenstoffanalogon des instabilen Oxyallylkations. Es sollte nun versucht werden, weitere Verbindungen des Typs 9 herzustellen.

2.2. Reaktionen mit Diazoverbindungen

Anders als bei der Reaktion mit Diazomalonester ergeben die Umsetzungen von 5a mit Dibenzoyldiazomethan bzw. Diazotetraphenylcyclopentadien die 1,5-Dipole 59 bzw. 60 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 12). Eine Stickstoffabspaltung wird nicht beobachtet. 59 erhält man als karminrotes, 60 als hygroskopisches, schwarzrot glänzendes Pulver. Beide Verbindungen fallen aus der Reaktionslösung analysenrein aus. Bei Umkristallisierungsversuchen tritt Zersetzung ein.

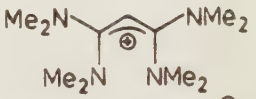


Tab. 12 Spektroskopische Daten von 59 und 60

Verb.	^{1}H-NMR δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV/VIS(CH_3CN) λmax(nm(lgε))
59	a)	1640	428(4.29)
	2.73 (s,24H; NMe)	1597	
	7.30 (mc, 10H; Ph)	1578	
	7.72 (mc,	1531	
60	b)	1595	450(3.60)
	2.82 (s,24H; NMe)	1533	
	7.04 (mc,20H; Ph)	1513	

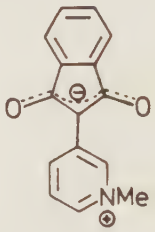
a) in CD_3OD; b) in CD_3CN

Einen Beleg für die Vinamidiniumteilstrukturen in 59 und 60 liefert die Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten mit denen von 48k (δ=2.95 ppm, ν=1535 cm^{-1}). Zudem sind die ^{1}H-NMR- und IR-Spektren von 59 und 60 mit denen des bekannten Triazenids 58[36] (δ=2.87,s,24H; ν=1530 cm^{-1}) eng verwandt.



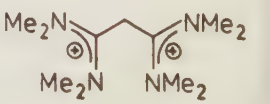
48k

In den UV/VIS-Spektren von 59 und 60 zeigen sich neben den längstwelligen Absorptionsmaxima lange Ausläufer, die im Fall von 59 bei 600 nm und im Fall von 60 erst bei 650 nm enden. Daraus erklärt sich auch die Farbe dieser Verbindungen. 59 und 60 stellen konjugierte Betaine, wie z.B. das Pyridiniumylid 61, dar, dessen intensive Farbe auf einen intramolekularen Charge-Transfer-Übergang zurückgeführt wird[89].



61

Bei Umsetzungen von 5a mit weiteren Diazoverbindungen wie Diazodimedon, Diazoindandion und Acetyl-benzoyl-diazomethan fallen die gewünschten Dipole nicht aus der Reaktionslösung aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben dunkle Öle, aus denen keine einheitlichen Produkte mehr abgetrennt werden konnten. Versucht man, die gewünschten Dipole durch Zugabe von Perchlorsäure abzufangen, erhält man das Bis-perchlorat 62,

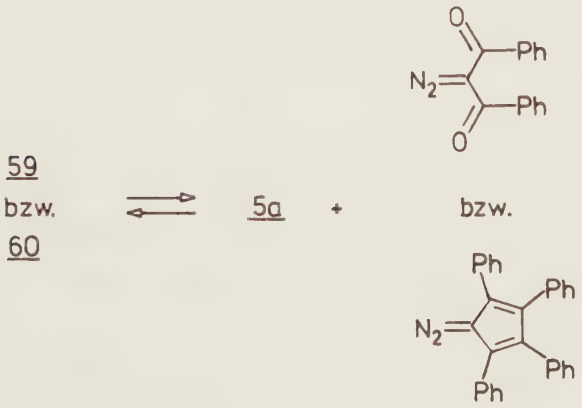


62

wie der Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe[90] zeigt.

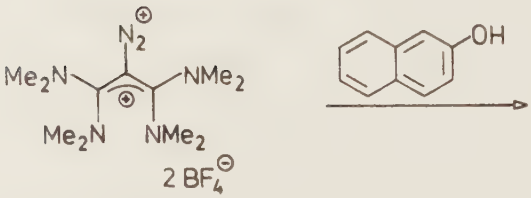
2.2.1. Protolyse der 1,5-Dipole 59 bzw. 60

Versetzt man eine Lösung von 59 bzw. 60 mit Perchlorsäure, so verschwindet die rote Farbe. Aus der gelben Reaktionslösung können elfenbeinfarbene Kristalle isoliert werden, bei denen es sich um das Bis-perchlorat 62 handelt (62 entsteht durch zweifache Protonierung des Allens 5a)[90]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich die Dipole 59 bzw. 60 mit dem Allen 5a und den entsprechenden Diazoverbindungen im Gleichgewicht befinden. Durch die Perchlorsäure wird das Allen 5a als reaktivstes Teilchen aus dem Gleichgewicht abgefangen.

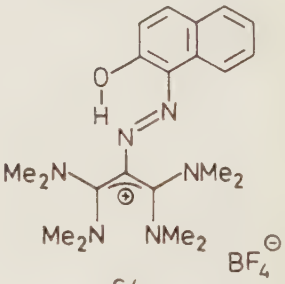


2.3. Umsetzungen mit Diazoniumsalzen

Schelble[91] führte die Azokupplung von 63 mit β-Naphtol zu dem Vinamidiniumsalz 64 durch.



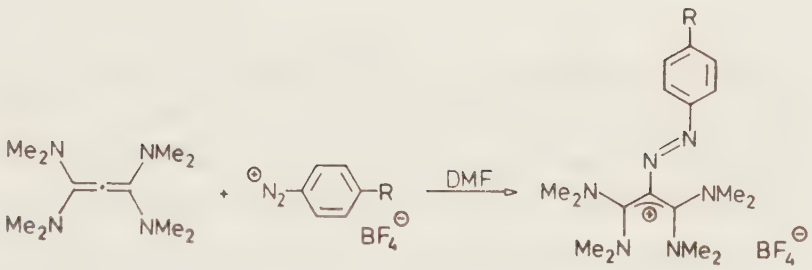
63



64

Vinamidiniumsalze des Typs 64 können nicht durch elektrophile Substitution des Vinamidiniumsalzes 48k gewonnen werden, da dieses nur mit starken Elektrophilen reagiert[92]. Eine weitere Möglichkeit, zu Salzen des Typs 64 zu gelangen, besteht in der Umsetzung des Allens 5a mit Diazoniumsalzen.

Läßt man 5a mit den Diazoniumsalzen 65 reagieren, so erhält man die 2-substituierten Vinamidiniumsalze 66 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 13). Nach Umkristallisieren aus Ethanol isoliert man 66a und 66b als gelbe Pulver, 66c als karminrote Nädelchen.



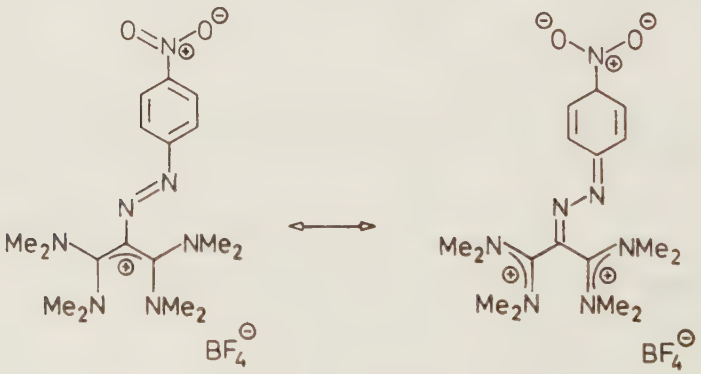
5a 65 a) R=OMe b) R=Cl c) R=NO_2 66

Tab. 13 Spektroskopische Daten von 66 und 64

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV/VIS(CH_3CN) λmax(nm(lgε))
66a	3.03 (s,24H; NMe) 3.45 (s,3H; OMe) 6.85 (d, 7.46 (d, 4H; Ph)	1600 1583 1562 1526	405(sh)(4.17) 360(4.46)
66b	3.02 (s[a],24H; NMe) 7.43 (mc,4H; Ph)	1588 1567 1526	410(sh)(4.17) 355(4.47)
66c	2.92 (s, 3.03 (s, 24H; NMe) 3.15 (s, 7.60 (d, 8.17 (d, 4H; Ph)	1597 1573 1517	436(4.42)
64	3.16 (s,24H; NMe) 7.01-8.55 (m,6H; Ar) 13.45 (s,1H; OH)		

a) sehr breite Signale

Die Vinamidiniumteilstruktur in den Verbindungen 66a und 66b zeigt sich in der Ähnlichkeit seiner Spektren mit dem ^{1}H-NMR- bzw. IR-Spektrum des Vinamidiniumsalzes 48k. An den Signalen der Dimethylaminoprotonen der Verbindungen in Tabelle 13 fällt auf, daß bei den donorsubstituierten Salzen 64 und 66a scharfe Singuletts, bei den acceptorsubstituierten dagegen ein verbreitertes Singulett (bei 66b) bzw. drei Singuletts (bei 66c) auftreten. Dies kann am Besten damit erklärt werden, daß die negative Partialladung am C-2 des Vinamidiniumsystems[72,90] mesomer auf die Acceptorreste übertragen wird. Strukturen wie 66c' gewinnen somit an Bedeutung.



66c 66c'

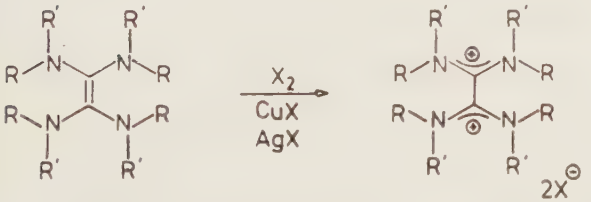
Im Vinamidiniumsalz 48k tritt eine Aufspaltung des Singuletts der Dimethylaminoprotonen bei -55°C auf[90]. Durch die Acceptorreste in 66b und 66c wird die Energiebarriere für die Rotation um die C-C- bzw. C-N-Bindungen so hoch, daß eine Verbreiterung oder Aufspaltung des Signals der Dimethylaminoprotonen bereits bei Raumtemperatur erfolgt.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima sind in der Reihe 66a→ 66b→ 66c bathochrom verschoben und liegen in einem ähnlichen Bereich wie die p-substituierter-p-Dimethylaminoazobenzole[93].

3. Bis-(alkylthio-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborate

3.1. Allgemeines

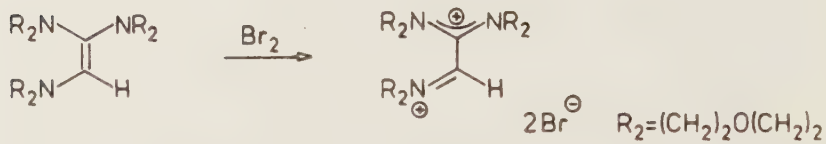
Wie bereits in der Einführung erwähnt, entstehen durch Umsetzung von Octaalkylethylentetraminen 67 mit Oxidationsmitteln wie Halogenen, Kupfer I- oder Silber I-salzen die stabilen Dikationsalze 68[41,94-96].



67 68

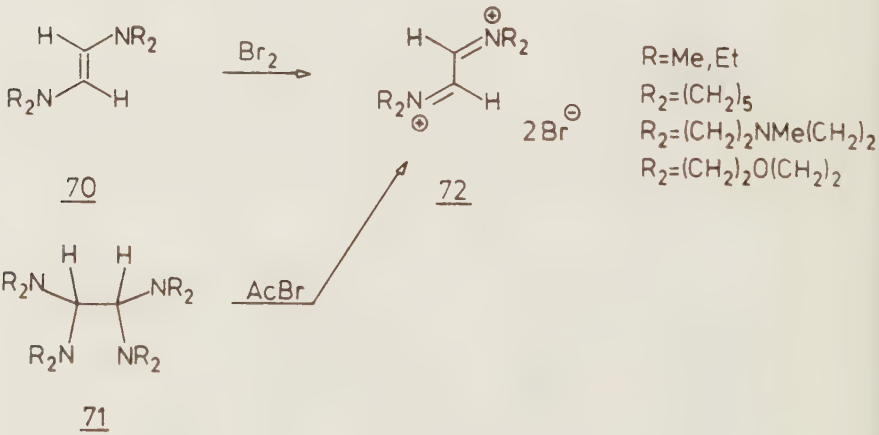
z.B.
R,R'=Me
R=Me,R'=Ph
R,R'=$(CH_2)_n$ n=2,3
R,R'=$(CH_2)_2O(CH_2)_2$
R=Me,Et; R'_2=$(CH_2)_n$ n=2,3

Böhme und Mitarbeiter[97] erhielten das durch drei Aminogruppen stabilisierte Dibromid 69 analog durch Oxidation des entsprechenden Olefins mit Brom.



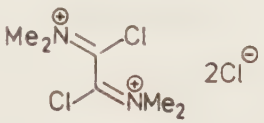
69

Die 1,2-Diiminiumsalze 72 können auf die gleiche Weise durch Oxidation[98] der Olefine 70 oder einfacher durch Umsetzung der Bisaminale 71 mit Acetylbromid erhalten werden[97].



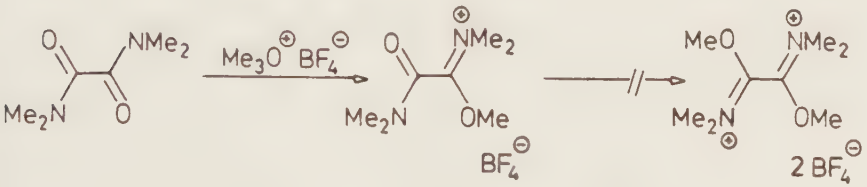
Die 1,2-Diiminiumsalze 72 sind stabile Verbindungen und erwiesen sich als wertvolle Synthesebausteine[99].

Als äußerst instabil und praktisch nicht isolierbar wurde dagegen das Oxamidchlorid 18 beschrieben[58,59], dessen Existenz nur anhand von Folgereaktionen nachgewiesen wurde[58,59].



18

Kantlehner[100] erhielt durch Alkylierung von Tetramethyloxamid das Tetrafluoroborat 73. Versuche, durch weitere Umsetzung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat das Dikationsalz 74 zu synthetisieren, schlugen fehl.



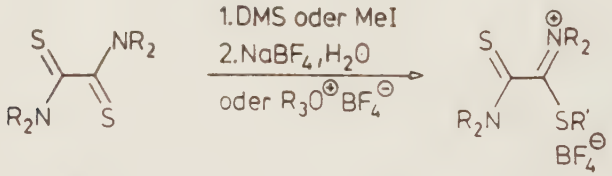
73 74

Es sollte nun versucht werden, durch Alkylierung der substituierten Dithiooxamide 75 Dikationsalze des Typs 76 zu erzeugen.

75 76

3.2. Herstellung von Thiocarbamoyl-alkylthio-methylen-iminiumsalzen

Setzt man die Dithiooxamide 75 mit einem Überschuß an Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat oder Methyliodid bei Raumtemperatur um, so erhält man nach Austausch des Anions gegen Tetrafluoroborat die gelben Salze 77 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14). Auch durch längeres Erhitzen von 75 in Dimethylsulfat kann keine Bisalkylierung erreicht werden. Zu den Salzen 77 gelangt man auch, wenn man 75 mit einem Äquivalent Trialkyloxoniumtetrafluoroborat umsetzt. Alle Salze 77 sind in guten Ausbeuten zugänglich.

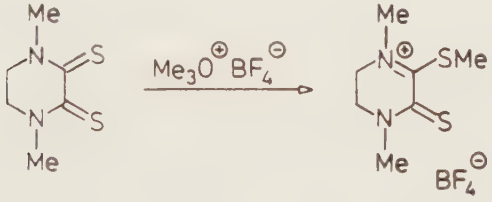


75 77

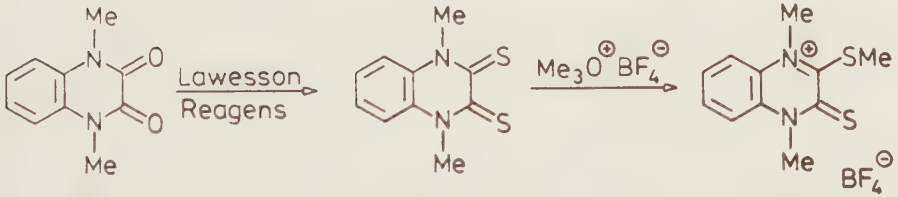
a) R=Me
b) R=Et
c) $R_2=(CH_2)_4$
d) $R_2=(CH_2)_5$
e) $R_2=(CH_2)_2O(CH_2)_2$

a) R,R'=Me
b) R=Me,R'=Et
c) R=Et,R'=Me
d) R,R'=Et
e) $R_2=(CH_2)_4$,R'=Me
f) $R_2=(CH_2)_2O(CH_2)_2$,R'=Me
g) $R_2=(CH_2)_2O(CH_2)_2$,R'=Et
h) $R_2=(CH_2)_5$,R'=Et

Das cyclische Dithiooxamid 78 und das Chinoxalindithion 81 ergeben bei der Umsetzung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat die roten Monokationsalze 79 bzw. 82 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14). Das 1,4-Dimethylchinoxalindithion 81 (schwarze, glänzende Nädelchen) wurde durch Schwefelung des 1,4-Dimethylchinoxalindions 80 mit Lawesson-Reagens erhalten (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14).



78 79



80 81 82

Tab. 14 Spektroskopische Daten von 77, 79, 82 und 81

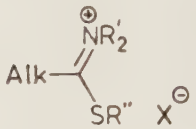
Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV/VIS(CH_3CN) $\lambda max(nm(lg\varepsilon))$
77a	2.70 (s,3H; SMe)	1613	385(2.41)
	3.40 (s,3H;	1550	315(3.60)
	3.48 (s,3H; NMe)	1156	265(4.36)
	3.58 (s[a],6H;	1080	
77b	1.40 (t,3H; $SCH_2\underline{CH_3}$)	1605	385(2.50)
	3.10 (q,2H; $S\underline{CH_2}CH_3$)	1543	315(3.61)
	3.34 (s, 3.44 (s, 3.49 (s, 3.53 (s, } 12H; NMe)	1124 1082	267(4.39)
77c	1.42 (t, 1.53 (t, } 12H; $NCH_2\underline{CH_3}$)	1580 1518	385(2.47) 320(3.59)
	2.73 (s,3H; SMe)	1080	270(4.36)
	3.92 (mc,8H; $N\underline{CH_2}CH_3$)		
77d	1.36 (t, 1.47 (t, } 15H; $CH_2\underline{CH_3}$)	1580 1512	385(2.47) 320(3.57)
	3.17 (mc,2H; $S\underline{CH_2}CH_3$)	1080	270(4.34)
	3.90 (mc,6H; $N\underline{CH_2}CH_3$)		
77e	2.23 (mc,8H; $N\underline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$)	1595	385(2.43)
	2.70 (s,3H; SMe)	1515	315(3.58)
	3.87 (mc,8H; $N\underline{CH_2}CH_2CH_2\underline{CH_2}$)	1083	266(4.37)

Fortsetzung von Tabelle 14

77f	2.70 (s,3H; SMe)	1585	390(2.48)
	3.93 (mc,16H; $\underline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$	1492	322(3.65)
		1080	274(4.37)
77g	1.40 (t,3H; $SCH_2\underline{CH_3}$)	1588	390(2.56)
	3.16 (q,2H; SCH_2CH_3)	1517	321(3.68)
	3.83 (mc,16H; $\underline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$	1050	275(4.41)
77h	1.45 (t,3H; $SCH_2\underline{CH_3}$)	1593	385(2.48)
	1.80 (s[a],12H; $\underline{NCH_2(CH_2)_3CH_2}$)	1518	318(3.67)
	3.13 (dq,2H; SCH_2CH_3)	1080	272(4.38)
	3.97 (mc,8H; $\underline{NCH_2(CH_2)_3CH_2}$)		
79	2.83 (s,3H; SMe)	1593	480(2.54)
	3.47 (s,3H; NMe)	1536	383(3.32)
	3.67 (s,3H; NMe)	1080	307(3.96)
	3.98 (s,4H; NCH_2CH_2N)		
82	3.25 (s,3H; SMe)	1667	402(4.11)
	3.73 (s,3H; NMe)	1600	
	4.32 (s,3H; NMe)	1080	
	7.67 (mc,4H; Ar)		
81	4.17 (s,6H; NMe)	1598	440(4.00)
	7.30 (mc,4H; Ar)	1505	417(4.20)
		1454	
		1108	

a) breites Signal

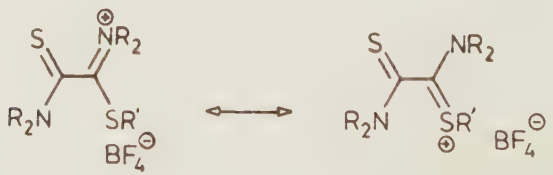
Die Salze 77, 79 und 82 zeigen in den ^{1}H-NMR-Spektren ähnliche chemische Verschiebungen der Alkylprotonensignale wie die Alkylthiomethyleniminiumsalze 83[101]. Daraus folgt, daß die eingesetzten Dithiooxamide S-alkyliert werden.



83

Die Signale der Dialkyliminiumprotonen in 77a und 77b (in den Spektren von 77c - 77h treten Multipletts und verbreiterte Signale auf, wodurch eine exakte Zuordnung nicht möglich ist) sind gegenüber den Protonensignalen der Dialkylthioamidgruppen in den Ausgangssubstanzen um etwa 0.1 ppm tieffeldverschoben. Sie sind infolge der Rotationshinderung um die C=N-Bindung in zwei Signale aufgespalten. Auch für die Dialkylthioamidprotonen der Salze 77 treten wie in den Dithiooxamiden 75 aufgrund einer Rotationshinderung[102] zwei Signale auf.

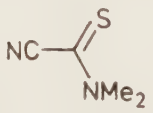
Die relativ tiefe Lage der C=N-Valenzschwingungsfrequenz in den IR-Spektren von 77 ist die Folge einer Mesomerie im Sinne 77 - 77' [103,104]. In den IR-Spektren der Dialkylcar-



77 77'

bonsäureamid/Dimethylsulfat-Addukte erscheinen die C=N-Banden bei 1619-1652 cm^{-1} [105]; dagegen liegen sie in denen der Tetraalkylamidinium-methylsulfate um 30-50 cm^{-1} tiefer[106].

Die UV/VIS-Spektren der Alkylthiomethyleniminiumsalze 83 zeigen längstwellige Absorptionsmaxima bei 210-220 nm[101]. Die Absorptionsmaxima der Verbindungen 77 bei 385-390 nm und bei 315-322 nm sind der Thioamidteilstruktur von 77 zuzuordnen. (Die Absorptionsmaxima des N,N-Dimethylthioformamids liegen bei 365 nm und 272 nm[107], wobei Acceptorreste wie z.B. in 84 (λmax = 417 nm und 312 nm)[108] eine bathochrome Verschiebung bewirken). Auffallend ist die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums der cyclischen Verbindung 79 (λmax = 480 nm) gegenüber den Absorptionsmaxima der offenkettigen Verbindungen 77 (λmax = 385-390 nm). Dies deutet darauf hin, daß die acyclischen Salze 77 analog den Dithiooxamiden 75 um die C-C-Bindung verdrillt sind[108,109]. Sandström und Mitarbeiter zeigten, daß bei einer kleiner werdenden Verdrillung von Tetraalkyldithiooxamiden (90° → 65° → 31°) die längstwelligen Absorptionsmaxima bathochrom (345 nm → 382 nm → 470 nm) verschoben werden[109].

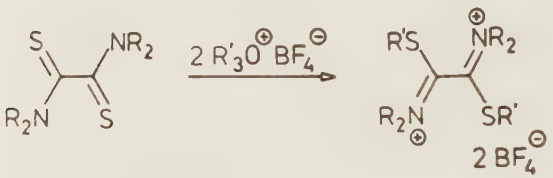


84

Die sehr intensitätsschwachen Banden von 77 bei 385-390 nm sowie von 79 bei 480 nm sind ebenso wie die des Tetramethyldithiooxamids (λmax = 345 nm) $n \rightarrow \pi^*$-Übergängen zuzuordnen[109].

3.3. Herstellung der Bis-(alkylthio-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborate 85

Setzt man die Dithiooxamide 75 mit zwei Äquivalenten Trialkyloxoniumtetrafluoroborat bei Raumtemperatur in Methylenchlorid um, so fallen nach wenigen Stunden die Bis-tetrafluoroborate 85 aus der Reaktionslösung aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man die Bis-tetrafluoroborate 85 als farblose Kristalle (spektroskopische Daten siehe Tabelle 15). Die Umsetzungen mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat geben dabei durchwegs bessere Ausbeuten an 85



75
a) R=Me
b) R=Et
c) $R_2=(CH_2)_4$
d) $R_2=(CH_2)_5$
e) $R_2=(CH_2)_2O(CH_2)_2$

85
a) R,R'=Me
b) R=Me,R'=Et
c) R=Et,R'=Me
d) $R_2=(CH_2)_4$,R'=Me
e) $R_2=(CH_2)_4$,R'=Et
f) $R_2=(CH_2)_5$,R'=Me
g) $R_2=(CH_2)_5$,R'=Et
h) $R_2=(CH_2)_2O(CH_2)_2$,R'=Me

als die mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Bei Tetraethyldithiooxamid und Bis-(3-oxapentamethylen)-dithiooxamid kann, wohl aus sterischen Gründen, nur mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat eine Bisalkylierung erreicht werden. Bei dem cyclischen Dithiooxamid 78 sowie dem Chinoxalindithion 81

erfolgt mit Meerwein-Salz (selbst beim Zusammenschmelzen der Komponenten) nur Monoalkylierung (siehe 3.2.).

Tab. 15 Spektroskopische Daten von 85

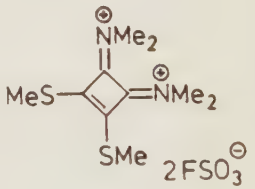
Verb.	^{1}H-NMR (CD_3CN) δ(ppm)	IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV/VIS(CH_3CN) $\lambda max(nm(lg\varepsilon))$
85a	2.83 (s,6H; SMe) 3.76 (s, 3.80 (s, 12H; NMe)	1605 1060	273(4.22)
85b	1.45 (t,6H; $SCH_2\underline{CH_3}$) 3.28 (q,4H; $S\underline{CH_2}CH_3$) 3.72 (s^a,12H; NMe)	1603 1080	275(4.17)
85c	1.47 (dt,12H; $NCH_2\underline{CH_3}$) 2.86 (s,6H; SMe) 4.07 (dq,8H; $N\underline{CH_2}CH_3$)	1577 1084	278(4.21)
85d	2.30 (mc,8H; $\underline{NCH_2CH_2CH_2}CH_2$) 2.82 (s,6H; SMe) 4.03 (mc,8H; $N\underline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$)	1606 1582 1080	274(4.24)
85e	1.43 (t,6H; $SCH_2\underline{CH_3}$) 2.29 (mc,8H; $\underline{NCH_2CH_2CH_2}CH_2$) 3.29 (q,4H; $S\underline{CH_2}CH_3$) 4.06 (mc,8H; $N\underline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$)	1608 1581 1080	275(4.22)
85f	1.88 (mc,12H; $\underline{NCH_2(CH_2)_3}CH_2$) 2.83 (s,6H; SMe) 4.09 (mc,8H; $N\underline{CH_2(CH_2)_3CH_2}$)	1591 1080	280(4.24)

Fortsetzung von Tabelle 15

85g	1.49 (t,6H; $SCH_2\underline{CH_3}$)	1586	281(4.24)
	1.70 (mc,12H; $\underline{NCH_2(CH_2)_3}CH_2$	1080	
	3.23 (dq,4H; $S\underline{CH_2}CH_3$)		
	4.07 (mc,8H; $\underline{NCH_2(CH_2)_3}\underline{CH_2}$)		
85h	2.90 (s,6H; SMe)	1579	287(4.23)
	4.04 (mc,16H; $\underline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}$)	1080	

a) breites Signal

Alle Protonensignale in den ^{1}H-NMR-Spektren der Bis-tetrafluoroborate 85 sind gegenüber denen der Tetrafluoroborate 77 infolge der zweiten positiven Ladung tieffeldverschoben. Sie erscheinen in einem ähnlichen Bereich wie die des Bis-fluorosulfats 36 (δ=3.02 ppm(SMe); δ=3.79 ppm, 3.85 ppm (NMe))[111]. Eine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der Signale der Dialkylaminoprotonen von 85 beruht auf der magnetischen Nichtäquivalenz der N-Alkylgruppen, die durch die behinderte Rotation der Dialkylaminogruppen bedingt ist.



86

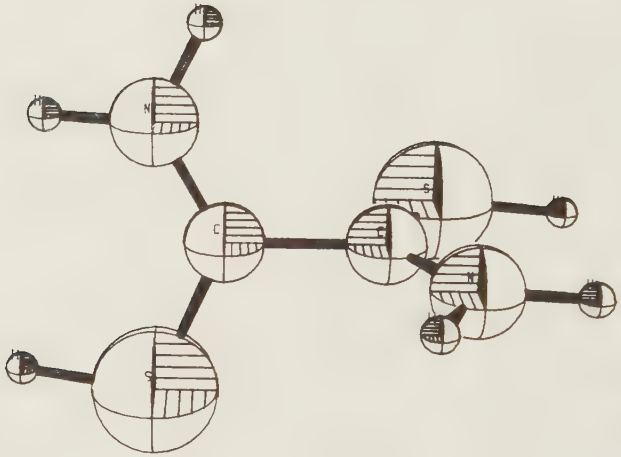
In den IR-Spektren von 85 liegen wie in denen der Tetrafluoroborate 77 (siehe 3.2.) die Banden der C=N-Valenzschwingungsfrequenz relativ tief. Dies ist die Folge einer Mesomerie, bei der die positive Ladung auf die Alkylthiogruppe übertragen wird. Wiberg fand im IR-Spektrum des Octamethyl-

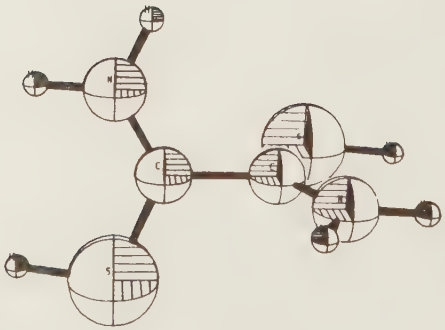
oxamidinium-dikations (13a) Banden bei 1667 cm^{-1} und 1672 cm^{-1}, die er der C=N-Valenzschwingung zuordnete[94b].

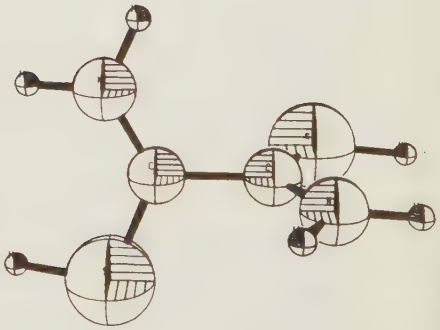
3.3.1. Zur Struktur der Bis-tetrafluoroborate 85

Die längstwelligen Absorptionsmaxima in den UV/VIS-Spektren von 85 liegen bei 273-287 nm. Stünden die beiden Molekülhälften senkrecht aufeinander, so sollten sich die UV/VIS-Spektren von 85 nicht wesentlich von dem des Dimethylthioformamid/Dimethylsulfat-Adduktes[112] unterscheiden. Das längstwellige Absorptionsmaximum dieses Adduktes liegt bei 255 nm. In den UV/VIS-Spektren tritt bei den Bis-tetrafluoroboraten 85 ebenso wie beim Dimethylthioformamid/Dimethylsulfat-Addukt nur ein Absorptionsmaximum auf, so daß anscheinend ähnliche Chromophore vorliegen. Wiberg[94b] verglich das UV/VIS-Spektrum des Octamethyl-oxamidinium-dikations 13a (λmax_1= 273 nm; λmax_2= 205 nm) mit dem des Tetramethyl-formamidiniumchlorids (λmax = 224 nm). Da bei 13a eine zusätzliche Bande auftritt, schloß Wiberg eine orthogonale Anordnung der beiden Amidiniumhälften bei 13a aus; er vermutete aber eine Verdrillung um die C-C-Bindung. Nach MNDO-Rechnungen (als Vereinfachung wurden alle Alkylgruppen durch H-Atome ersetzt) sind in 85i (R,R'=H) die beiden Molekülhälften um 88.9° gegeneinander verdrillt (siehe Abbildung 3). Diese verdrillte Struktur ist um 6.3 kcal/mol stabiler als die planare und um 0.2 kcal/mol stabiler als die orthogonale Struktur.

Abbildung 3 ORTEP- und ORTEP-Stereo-Darstellung von 85i







3.4. Reaktionen von 85

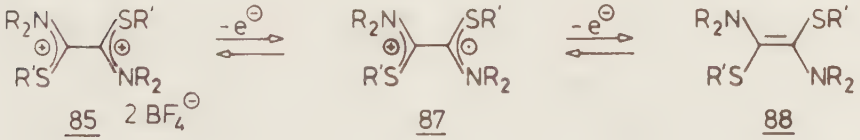
3.4.1. Umsetzungen mit Nucleophilen

Bei Umsetzungen von 85 mit Nucleophilen (z.B. Kaliumhydroxid, Natriumalkoholat, Aminen, Harnstoffen, C-H-aciden Verbindungen) wurden nicht die gewünschten Produkte erhalten, die durch Substitution der Alkylthiogruppen entstehen sollten. Es bildeten sich vielmehr, analog den Umsetzungen des Octamethyl-oxamidinium-bis-tetrafluoroborats 68(R,R'=Me, $X=BF_4^-$) mit Basen[41], komplexe Produktgemische, die nicht aufgetrennt werden konnten.

3.4.2. Reduktion

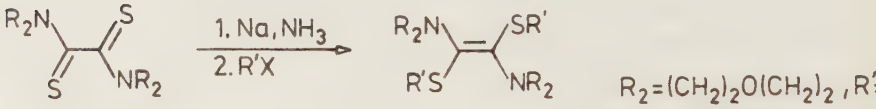
3.4.2.1. Allgemeines

Wie bereits in der Einführung erwähnt, sollten die Bistetrafluoroborate 85 in zwei Stufen über die Radikalkationsalze 87 zu den Olefinen 88 reduzierbar sein. Olefine des Typs 88



85 87 88

sind bereits bekannt. So wurden 88a (R,R'=Me) und 88k (R=Ph, R'=Me) als Nebenprodukte in geringer Ausbeute durch Dimerisierung der entsprechenden Carbene gebildet[113]. Eine präparativ nutzbare Darstellung von 88 wurde von Brasen in einem U.S.-Patent beschrieben[114]. Brasen reduzierte Dithiooxamide 75 mit Natrium in flüssigem Ammoniak und alkylierte



75 88

$R_2 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, R'=Me
R=Me, R'=Me
$R_2 = (CH_2)_5$, $R' = CH_2Ph$

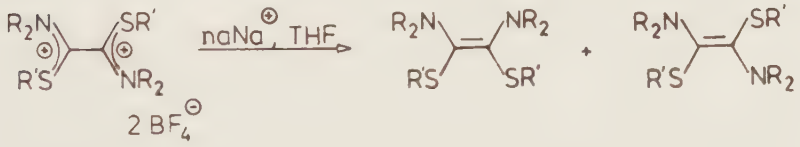
die entstandenen Dianionen. Die gebildeten Olefine wurden als Inhibitoren bei Radikalpolymerisationen getestet[114].

3.4.2.2. Reduktion von 85 mit Natriumdihydronaphthylid[115,116]

Das Octamethyl-oxamidinium-dikationsalz 13a kann durch Zinkstaubdestillation in geringer Ausbeute in das Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen 11a übergeführt werden[94b]. Ein geeigneteres Reduktionsmittel ist Natriumdihydronaphthylid. In den tiefgefärbten Lösungen der Radikalanionen, die bei der Reaktion von Alkalimetallen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Naphthalin, in Ethern entstehen, liegt das Metall gewissermaßen in flüssiger Form vor. Somit kann man unter besonders milden Bedingungen reduzieren. Der Reduk-

tionsfortgang kann am Verschwinden der Farbe beobachtet werden.

Versetzt man eine Suspension von 85 in Tetrahydrofuran mit einer frisch bereiteten Lösung von Natriumdihydronaphthylid ($naNa^+$) in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur, so entstehen die Olefine 88 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 16). Sie stellen gelbliche, übelriechende Öle dar, die sich an der Luft rasch braun verfärben. Auf diese Weise können auch ethylthio-substituierte Olefine 88 erhalten werden, die nach dem von Brasen entwickelten Verfahren nicht zugänglich sind (nach eigenen Beobachtungen).



85 88

a) R,R'=Me
c) R=Et,R'=Me
d) $R_2=(CH_2)_4$,R'=Me
e) $R_2=(CH_2)_4$,R'=Et
f) $R_2=(CH_2)_5$,R'=Me
g) $R_2=(CH_2)_5$,R'=Et

Tab. 16 Spektroskopische Daten von 88

Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(CCl_4) ν(cm^{-1})	UV/VIS(CH_3CN) λmax(nm(lgε))
88a	2.07 (s, 6H; SMe) 2.14 (s, 2.60 (s, 12H; NMe) 2.67 (s,	1540 1471	301(3.80) 230(3.83)
88c	1.03 (t, 12H; $NCH_2\underline{C}H_3$) 1.07 (t, 2.13 (s, 6H; SMe) 2.23 (s, 2.93 (dq,8H; $NC\underline{H}_2CH_3$)	1552	290(3.73) 240(3.75)
88d	1.83 (mc,8H; $N\underline{CH_2CH_2CH_2}CH_2$) 2.00 (s, 6H; SMe) 2.15 (s, 3.02 (mc,8H; $NC\underline{H}_2CH_2CH_2C\underline{H}_2$)	1533	315(3.80) 243(3.75)
88e	1.20 (t,6H; $SCH_2\underline{C}H_3$) 1.77 (mc,8H; $N\underline{CH_2CH_2CH_2}CH_2$) 2.48 (dq,4H; $SC\underline{H}_2CH_3$) 2.96 (mc,8H; $NC\underline{H}_2CH_2CH_2C\underline{H}_2$)	1526	315(3.86) 247(3.77)
88f	1.52 (mc,12H; $N\underline{CH_2(CH_2)_3}CH_2$) 2.13 (s, 6H; SMe) 2.20 (s, 2.83 (mc,8H; $NC\underline{H}_2(CH_2)_3C\underline{H}_2$)	1550	291(3.82) 241(3.84)
88g	1.20 (t,6H; $SCH_2\underline{C}H_3$) 1.53 (mc,12H; $N\underline{CH_2(CH_2)_3}CH_2$) 2.67 (q,4H; $SC\underline{H}_2CH_3$) 2.87 (mc,8H; $NC\underline{H}_2(CH_2)_3C\underline{H}_2$)	1532	

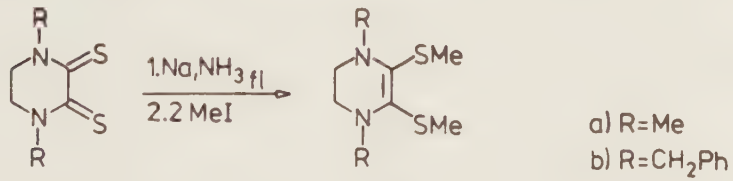
Die chemischen Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 88a stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein[113]. Bei allen Olefinen 88 zeigt die Aufspaltung der Signale der N-Alkyl- und S-Alkylprotonen, daß die Olefine 88 als Gemisch von cis- und trans-Isomeren vorliegen.

4. 1,2-Bis-(alkylthio)-1,2,-bis-(dialkylamino)-ethylene

4.1. Herstellung der cyclischen Olefine 89

Wie unter 3.4.2.2. beschrieben, können die offenkettigen Ethylene 88 durch Reduktion der entsprechenden Bis-tetrafluoroborate 85 mit Natriumdihydronaphthylid hergestellt werden. Die cyclischen elektronenreichen Olefine 89 sind auf diesem Weg nicht zugänglich, da die entsprechenden Dikationsalze nicht synthetisiert werden konnten (siehe 3.3). Deshalb wurde versucht, die cyclischen Olefine 89 nach dem Verfahren von Brasen herzustellen[114].

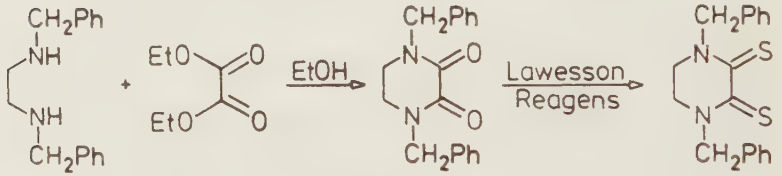
Reduziert man die Dithiooxamide 78 mit elementarem Natrium in flüssigem Ammoniak und alkyliert die entstehenden Dianionen mit Methyliodid, so entstehen die cyclischen Olefine 89 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 17). 89a erhält



78 89

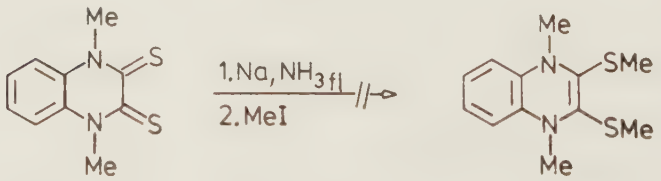
man als gelbes, sehr sauerstoffempfindliches Pulver, 89b in Form gelber Schuppen, die weniger leicht von Sauerstoff angegriffen werden.

Das Dithiooxamid 78b wurde analog der Herstellung von 78a[117] durch Schwefelung des Oxamids 90 mit Lawesson-Reagens erhalten. 90 wurde aus Oxalester und N,N'-Dibenzylethylendiamin gewonnen (spektroskopische Daten von 78b und 90 siehe Tabelle 17).



90 78b

Bei der Umsetzung des Chinoxalindithions 81 mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließender Methylierung konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.



81

Tab. 17 Spektroskopische Daten von 90, 78b und 89

Verb.	^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)	IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV/VIS(CH_3CN) $\lambda max(nm(lg\varepsilon))$
90	3.33 (s,4H; $C\underline{H}_2C\underline{H}_2$) 4.63 (s,4H; $C\underline{H}_2Ph$) 7.26 (s,10H; Ph)	1668(CO)	230(3.98) 208(4.28)
78b	3.43 (s,4H; $C\underline{H}_2C\underline{H}_2$) 5.27 (s,4H; $C\underline{H}_2Ph$) 7.30 (s,10H; Ph)	1603(Ar) 1495(Ar) 1085(CS)	315(4.29) 268(4.11)
89a	2.14 (s,6H; SMe) 2.63 (s,6H; NMe) 2.82 (s,4H; $C\underline{H}_2C\underline{H}_2$)	1540	287(3.87)
89b	2.31 (s,6H; SMe) 2.76 (s,4H; $C\underline{H}_2C\underline{H}_2$) 4.25 (s,4H; $C\underline{H}_2Ph$ 7.25 (s,10H; Ph)	1605(Ar) 1546 1499(Ar)	292(4.00)

Die spektroskopischen Daten der cyclischen Olefine 89 sind denen der offenkettigen Olefine 88 sehr ähnlich (vergleiche Tabelle 16).

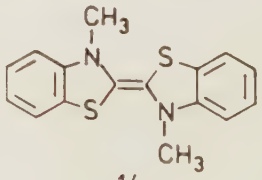
4.2. Reaktionen der Olefine 88 und 89

Ähnlich wie die Tetrathioethylene[118] sind die Olefine 88 und 89 gegenüber elektrophilen Reagentien sehr reaktionsträge. So fand - selbst nach längerem Erhitzen - keine Reaktion mit Benzaldehyd, Phenylisocyanat und Phenylsenföl statt. Bei der Umsetzung mit Tosylisocyanat wurde ein Öl erhalten, das anscheinend aus Zersetzungsprodukten bestand und nicht identifiziert werden konnte.

Gegenüber Wasser und 2N Natronlauge sind die Olefine 88 und 89 stabil; nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur in einem Methylenchlorid/Wasser- bzw. Methylenchlorid/Natronlauge- Gemisch wurden die Ausgangssubstanzen unverändert zurückgewonnen. Mit 2N Salzsäure dagegen werden die Olefine unter denselben Bedingungen zersetzt. Neben nicht identifizierten Produkten wurden die Dialkylamin-hydrochloride in Ausbeuten von mehr als 90% erhalten.

4.2.1. Oxidation

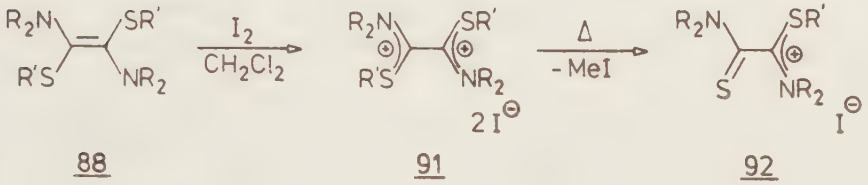
Die Olefine 88 und 89 sind äußerst oxidationsempfindlich. So verfärben sie sich rasch beim Stehen an der Luft zu braunen Ölen. Bei Versuchen, die Oxidation gezielt mit Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid durchzuführen, wurden komplexe Produktgemische erhalten, aus denen keine einheitlichen Substanzen isoliert werden konnten. Dies steht in Übereinstimmung mit



14

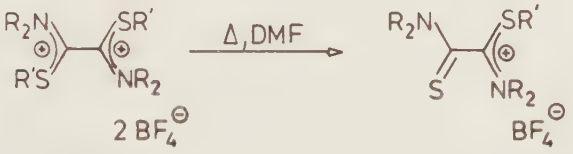
der Beobachtung, daß die Autoxidation von 14 zu zahlreichen Produkten führt [143].

Bei der Oxidation mit Iod in Methylenchlorid werden erwartungsgemäß die Diiodide 91 erhalten. Diese spalten bereits



88 91 92

bei geringem Erwärmen Methyliodid ab und man erhält so die Thiocarbamoyl-alkylthio-methyleniminiumsalze 92. Auch die Bis-tetrafluoroborate 85 können durch Erhitzen in Dimethylformamid zu den Tetrafluoroboraten 77 entalkyliert werden.

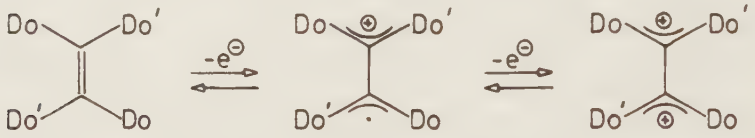


85 77

5. Cyclische Voltammetrie von 85, 88 und 89

5.1. Allgemeines

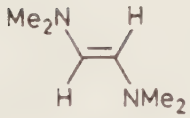
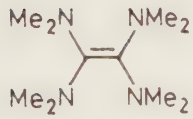
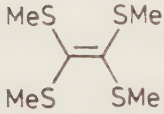
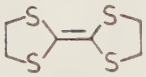
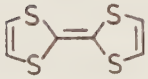
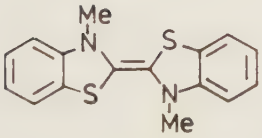
Substituierte Ethylene der allgemeinen Struktur 11 bilden reversible, zweistufige Redoxsysteme, in denen die Radikalkationen eine bemerkenswerte thermodynamische Stabilität besitzen können[119]. In Abhängigkeit von den Resten Do und Do' sind die Werte der Redoxpotentiale stark verschieden.



11 12 13

In Tabelle 18 sind einige typische Beispiele aufgeführt. Zur Kennzeichnung des jeweiligen Redoxsystems sind die reduzierten Stufen, also die Olefine, angegeben.
Aus Tabelle 18 ist ersichtlich, daß die Oxidation in der Reihe der tetramino-, diamino- und tetrathio-substituierten Olefine zunehmend schwerer abläuft. Eine Besonderheit tritt beim Tetrakis-(methylthio)-ethylen 11c auf. Hier kann bei der elektrochemischen Oxidation nur in Nitromethan das Radikalkation nachgewiesen werden, in anderen Lösungsmitteln tritt ein Zwei-Elektronenübergang zum instabilen Dikation 13c auf[44]. Im Gegensatz dazu finden bei den cyclischen

Tab. 18 Redoxpotentiale (V) von 11

	E_1	E_2	Lit.
 93	-0.30	+0.35	120
 11a	-0.75	-0.61	42
 11c	+0.83		44
 94	+0.68	+1.12	44,121
 95	+0.33	+0.70	44
 14	-0.17	-0.02	122

Olefinen 94 und 95 zwei Ein-Elektronenübergänge statt[44,121].

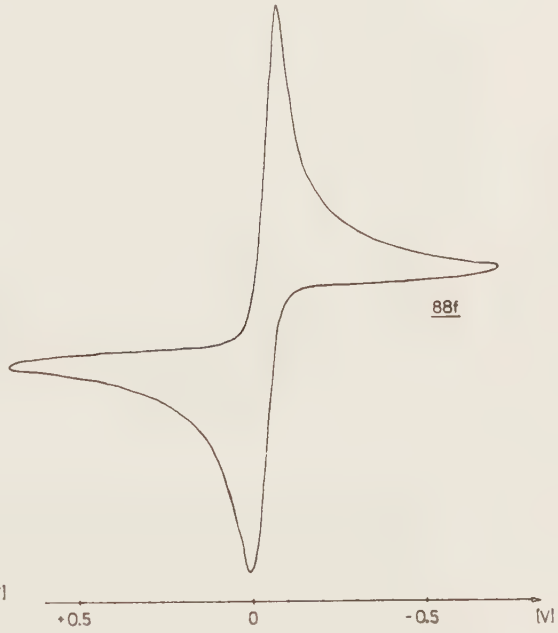
Es sollte nun das durch die Bis-tetrafluoroborate 85 und die Olefine 88 bzw. 89 zugängliche Redoxsystem (11: Do=NR_2, Do'=SR') elektrochemisch untersucht werden.

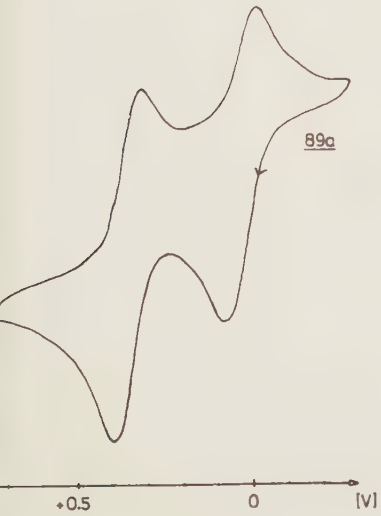
5.2. Elektrochemische Untersuchung

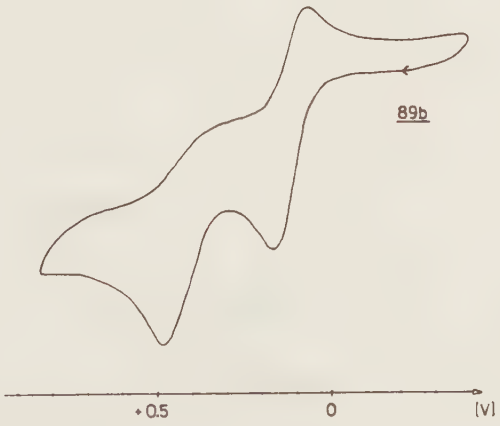
Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie wurden die Bis-tetrafluoroborate 85 reduziert bzw. die Olefine 88 und 89 oxidiert (siehe Abbildung 4). Die Messungen wurden mit 10^{-3} M Lösungen der Substanzen in Acetonitril/0.1M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente Platin, die Vergleichselektrode war Silber/Silberchlorid. Die Genauigkeit solcher Messungen wird auf $\pm$5 mV geschätzt[123].

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist, zeigen alle Kurven, daß reversible Prozesse ablaufen. In Analogie zu den Tetrathioethylenen werden die cyclischen Olefine 89a und 89b in zwei aufeinanderfolgenden Ein-Elektronenübergängen oxidiert, während bei der Oxidation aller offenkettigen Olefine (88a, 88d-88g) jeweils nur eine Stufe auftritt. Dieser Befund wird auch bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel - auch von Nitromethan - nicht verändert. Bei der Reduktion der Bis-tetrafluoroborate 85 erhält man identische Voltammogramme, so daß am Vorliegen eines Zwei-Elektronenübergangs kein Zweifel bestehen kann. Wie bereits erwähnt, tritt dieses Ergebnis auch bei den offenkettigen Tetrakis-(alkylthio)-

Abb. 4 Cyclische Voltammogramme von Olefinen 88 und 89

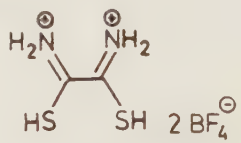






ethylenen auf, während die cyclischen Tetrathioethylene 94 und 95 in zwei Schritten oxidiert werden.

Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Verhalten ergibt sich, wenn man die nach MNDO berechneten Bildungsenthalpien betrachtet. So ist die Bildungsenthalpie des Bis-tetrafluoroborates 85i (R,R'=H) in der verdrillten Form (siehe Abbildung 3) um 10 kcal/mol geringer als in der koplanaren Form 85i', in der die cyclischen Dikationsalze vorliegen müssen. Die Bildungsenthalpien der entsprechenden Radikalkationen sind annähernd gleich groß.



85i'

Demnach werden die cyclischen Dikationsalze weniger leicht gebildet als die offenkettigen. Dies zeigt sich einerseits darin, daß die cyclischen Dithiooxamide 78 nicht zweifach alkyliert werden konnten (siehe 3.3), andererseits darin, daß die cyclischen Radikalkationen schwerer oxidierbar sind (siehe Tabelle 19).

Hünig[124] zeigte, daß bei einem zweistufigen Redoxsystem 96 die Semichinonbildungskonstante K, die ein quantitatives

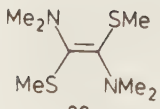
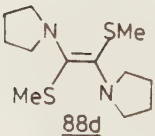
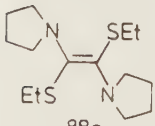
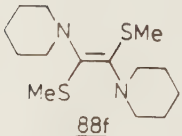
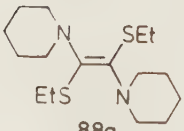
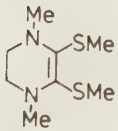
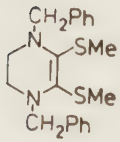
$$\underset{\text{96Red}}{XCH{=}CHX} \overset{-e^{\ominus}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{96Sem}}{(XCH{=}CHX)^{\oplus}} \overset{-e^{\ominus}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{96Ox}}{{}^{\oplus}X{=}CH{-}CH{=}X^{\oplus}}$$

$$K = \frac{(Sem)^2}{(Red)(Ox)}$$

$$a)\ \lg K = \frac{E_2 - E_1}{0.059}$$

Maß für die Stabilität des Radikalkations darstellt, größer als 100 sein muß, um zwei Ein-Elektronenübergänge zu erhalten. Dieser Wert entspricht gemäß der Formel a) nach Michaelis[125] einem Abstand der beiden Potentiale der Ein-Elektronenübergänge größer als 120 mV. Bei kleineren Werten wird nur ein Zwei-Elektronenübergang gefunden.
Bei der Oxidation der offenkettigen Olefine 88 ist offensichtlich die Konzentration der gebildeten Radikalkationen so gering, daß im Voltammogramm nur eine Bande auftritt. Bei den cyclischen Olefinen 89 dagegen werden die entstehenden Radikalkationen schwerer weiteroxidiert und es treten zwei Banden auf.
Die ermittelten Redoxpotentiale in Tabelle 19 weisen positivere Werte für die cyclischen Olefine auf (schwerer oxidierbar) als für die offenkettigen. Insgesamt liegen die Werte ungefähr in der Mitte zwischen denen des Tetrakis-(dimethylamino)-ethylens 11a und des Tetrakis-(methylthio)-ethylens 11c (vergleiche Tabelle 18).

Tab. 19 Redoxpotentiale (V) von 88 und 89

	E_1	E_2
 88a		-0.08
 88d		-0.17
 88e		-0.14
 88f		-0.04
 88g		-0.03
 89a	+0.04	+0.36
 89b	+0.12	+0.44

6. Komplexe mit 7,7,8,8-Tetracyano-p-chinodimethan (TCNQ)

6.1. Allgemeines

Komplexe des TCNQ sind seit der Herstellung dieses Acceptormoleküls[126] aufgrund ihrer Leitfähigkeit Gegenstand intensiver Untersuchungen. Es können drei Gruppen von Komplexen unterschieden werden:

a) Charge-Transfer-Komplexe im Molverhältnis 1:1 zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Aminen und TCNQ. Die Leitfähigkeit dieser Komplexe ist gering. Als Beispiel sei der Pyren-TCNQ-Komplex 97 mit einer Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-12}$ S cm^{-1} angeführt[127].

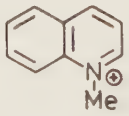
× TCNQ

97

b) Produkte aus TCNQ und anorganischen oder organischen Donoren, wobei TCNQ-Radikalanionen entstehen, also ein vollständiger Übergang eines Elektrons zum TCNQ stattfindet. Solche Salze besitzen mittlere bis geringe Leitfähigkeiten ($\sigma = 10^{-12}$–10^{-4} S cm^{-1})[127]. Als Beispiele seien 98 mit $\sigma = 2 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} und 99 mit $\sigma = 10^{-7}$ S cm^{-1} genannt[127].

$Li^{\oplus}\ TCNQ^{\ominus\cdot}$

98



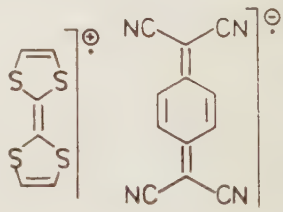
$TCNQ^{\ominus\cdot}$

99

c) Komplexe, die TCNQ-Radikalanionen und elektrisch neutrales TCNQ enthalten. Diese Komplexe besitzen hohe Leitfähigkeiten ($\sigma = 10^{-3}$–10^{2} S cm^{-1})[127]. Ein typisches Beispiel ist der Komplex 100 (σ=2 S cm^{-1})[127], der gegenüber dem analogen Salz 99 eine um den Faktor 10^{7} höhere Leitfähigkeit aufweist.

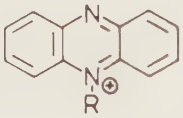
100

Das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel ist der Radikalionenkomplex 16, der durch seine hohe Leitfähigkeit von $\sigma = 1.47 \times 10^{4}$ S cm^{-1} bei 59 K (σ=650 S cm^{-1} bei Raumtemperatur)[56] eine herausragende Bedeutung erlangt hat. IR-Untersuchungen[128] zeigen, daß zwischen dem Tetrathiafulvalen und TCNQ nur ein partieller Ladungsübergang stattfindet (0.59 Elektronen im TCNQ-Band) so daß beide Bänder zur Leitfähigkeit beitragen. Die Kristallstruktur von 16 weist getrennte Stapel von TTF/Radikalkationen und TCNQ/Radikalanionen auf[129]. Diese getrennte Stapelbildung ist ein wichtiges Kriterium für die Leitfähigkeit. So weist 101a, bei dem Radikalanion



16

und Kation (es liegt ein Gemisch aus Kation und Radikal vor)[130] in getrennten Stapeln kristallisieren[131] eine Leitfähigkeit von $\sigma = 1.4 \times 10^2$ S cm^{-1} auf[132], während 101b, das



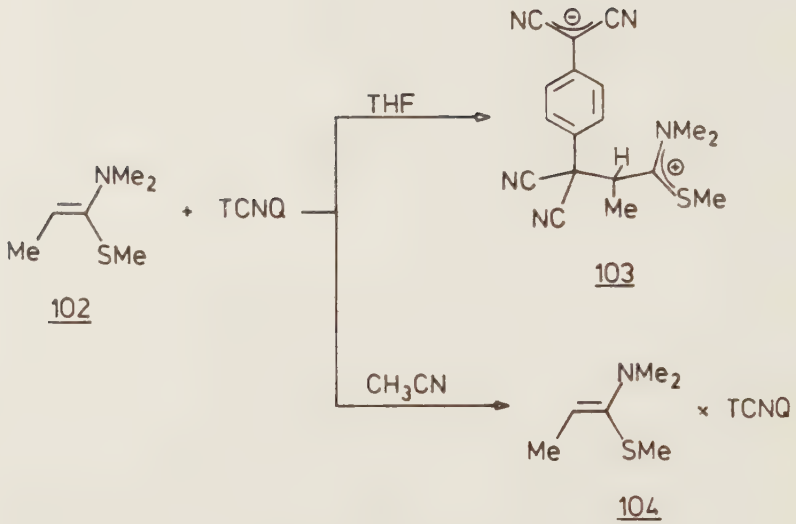
$TCNQ^{\ominus}$

a) R = Me
b) R = Et

101

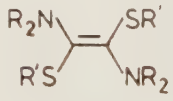
gemischte Stapel bildet, ein Isolator ist[133]. Eine Vielzahl von leitfähigen TCNQ-Komplexen wurde bisher hergestellt und untersucht. Das Gebiet der eindimensionalen Leiter oder "Organischen Metalle" ist seit einigen Jahren in stürmischer Entwicklung, was nicht zuletzt durch die große Zahl von Übersichtsarbeiten dokumentiert wird[133-140].

Müller[141] setzte das Keten-S,N-Acetal 102 mit TCNQ um und erhielt je nach Lösungsmittel unterschiedliche Produkte; bei der Umsetzung in Tetrahydrofuran isolierte er den grünlich-gelben Dipol 103, in Acetonitril dagegen ein blauschwarz glänzendes Pulver, in dem er den Charge-Transfer-Komplex 104 vermutete. Das von ihm angegebene UV/VIS-Spektrum von 104 deutet dagegen auf einen Radikalionenkomplex hin.



102 103 104

Das Keten-S,N-Acetal 102 besitzt gewisse Ähnlichkeit mit den unter 3.4.2.2. beschriebenen Olefinen 88. Man könnte die Olefine 88 als "doppelte" Keten-S,N-Acetale ansehen. Deshalb war zu erwarten, daß mit 88 ähnliche Reaktionen stattfinden wie mit 102.



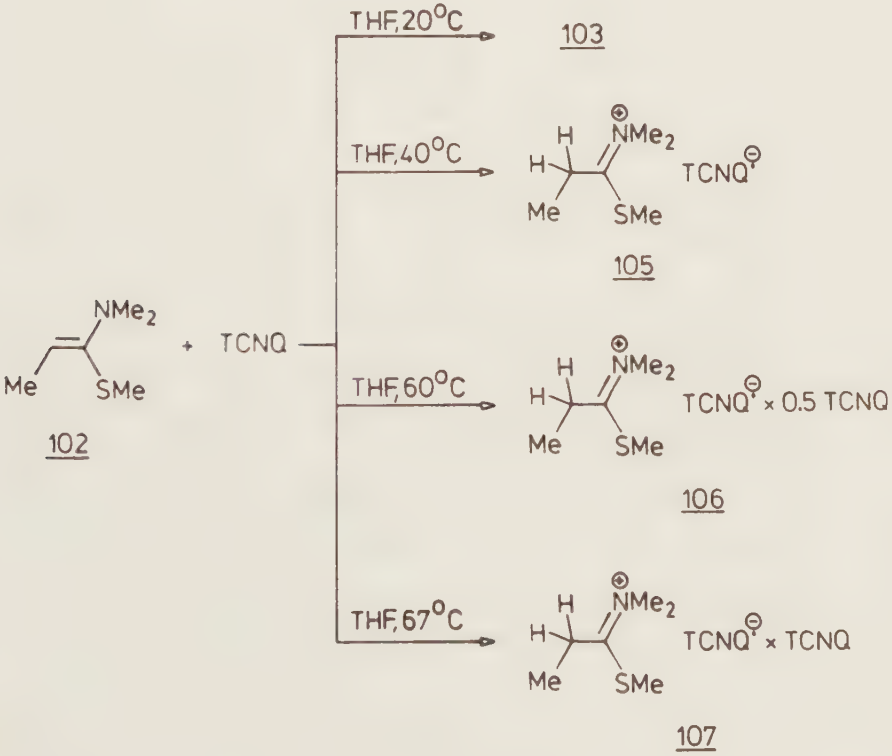
88

Die Reaktionen von TCNQ mit Keten-S,N-Acetalen sollten nun näher untersucht und auf die elektronenreichen Olefine 88 ausgedehnt werden.

6.2. Umsetzungen von Keten-S,N-Acetalen mit TCNQ

6.2.1. Herstellung und Spektren der TCNQ-Salze 105-107 und 109

Die Umsetzung von 102 mit TCNQ ergab überraschende Ergebnisse. Setzt man 102 mit TCNQ in Tetrahydrofuran bei 20°C um, so erhält man den von Müller[141] beschriebenen Dipol 103. Im UV/VIS-Spektrum von 103 in Tetrahydrofuran treten Absorptionsbanden des TCNQ-Radikalanions auf; die grünliche Farbe ist demzufolge eine Mischfarbe aus der gelben des Dipols 103 und der blauen des TCNQ-Radikalanions. Führt man

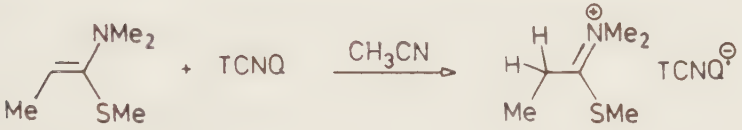


die Reaktion bei 40°C in Tetrahydrofuran durch, so entsteht das Salz 105, das nach Umkristallisieren aus Essigester in Form violetter, metallisch glänzender Schuppen vorliegt. Bei der Reaktion von 102 mit TCNQ in nahezu siedendem Tetrahydrofuran (60°C) entsteht der 1:1.5-Komplex 106 als schwarzes Pulver. In siedendem Tetrahydrofuran schließlich bildet sich der 1:2-Komplex 107 in Form schwarzer Nädelchen. Die spektroskopischen Daten von 105, 106 und 107 sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

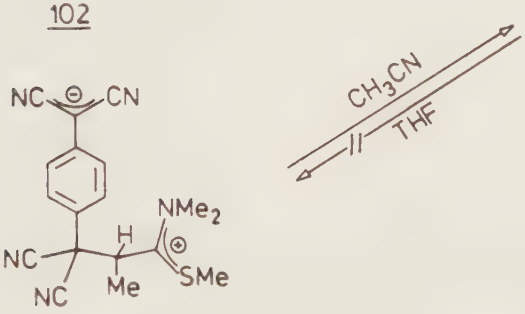
Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses temperaturabhängige Verhalten besteht darin, daß die Löslichkeit der Komplexe in der Reihe 105, 106, 107 abnimmt. Während bei 40°C der 1:1-Komplex 105 aus der Reaktionslösung ausfällt, löst er sich bei höherer Temperatur wieder und der schwerer lösliche Komplex 106 fällt dann aus. In siedendem Tetrahydrofuran bildet sich schließlich der am schwersten lösliche Komplex 107.

Setzt man 102 mit TCNQ in Acetonitril um, so entsteht der 1:1-Komplex 105. 105 bildet sich auch, wenn man den Dipol 103 in Acetonitril löst; nach sieben Tagen bei Raumtemperatur sind im UV/VIS-Spektrum überwiegend die Banden von 105 zu sehen. Diese Umlagerung ist ebenfalls durch einen Löslichkeitseffekt zu erklären: während der Dipol 103 bei der Herstellung in Tetrahydrofuran bei 20°C ausfällt und dann stabil ist, löst er sich in Acetonitril (oder in heißem

Tetrahydrofuran) und lagert sich in das thermodynamisch stabilere Radikalsalz 105 um. Die Rückreaktion von 105 in Tetrahydrofuran zum Dipol 103 wurde nicht beobachtet.

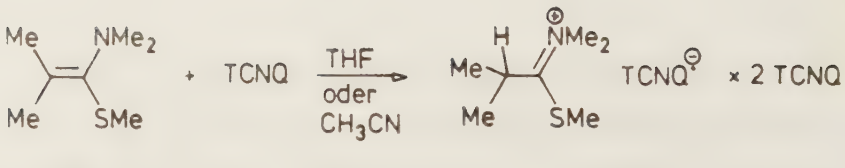


102 105

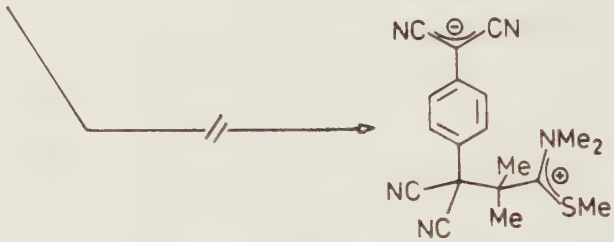


103

Setzt man das Keten-S,N-Acetal 108 mit TCNQ in Acetonitril oder in Tetrahydrofuran um, so erhält man das Radikalsalz 109 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20). Die Bildung des zu 103 analogen Dipols 110 findet nicht statt.



108 109



110.

Tab. 20 Spektroskopische Daten von 105, 106, 107 und 109

Verb.	IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda max(nm(lg\varepsilon))$
105	2100	845(4.65, 44119); 761(4.31); 743(4.38); 726(4.17); 680(3.91); 665(3.83); 435(4.25); 421(4.41); 408(4.38); 395(4.33, 21218); 254(4.14);
106	a) 2120	845(4.87, 74780); 761(4.52); 725(4.37); 679(4.11); 664(4.03); 420(4.74); 394(5.15, 138000); 252(4.37)
107	a) 2120	845(4.61, 41161); 761(4.30); 743(4.37); 728(4.16); 679(3.79); 665(3.79); 435(4.26); 393(4.95, 88201); 252(4.11)
109	a) 2200 2152	845(4.65, 44988); 761(4.32); 743(4.40); 729(4.19); 680(3.83); 665(3.79); 394(5.13, 133836); 255(4.02)

a) stark verbreiterte Signale

Das IR-Spektrum von 105 zeigt CN-Banden bei 2180 cm^{-1} und 2150 cm^{-1}. Sie erscheinen damit bei gleicher Frequenz und ähnlich verbreitert wie die im IR-Spektrum des Lithiumsalzes 98[142]. Bei 106, 107 und 109 treten im IR-Spektrum die typischen, stark verbreiterten Signale von komplexen TCNQ-

$Li^{\oplus}TCNQ^{\ominus\cdot}$ $Et_3NH^{\oplus}TCNQ^{\ominus\cdot}$ $Et_3NH^{\oplus}TCNQ^{\ominus\cdot}\times TCNQ$ $Cs_2^{\oplus}(TCNQ^{\ominus\cdot})_2\times TCNQ$

98 111 112 113

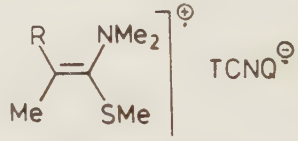
Salzen auf, wie sie z.B. bei 112 und 113 gefunden werden[127].

Die UV/VIS-Spektren von 105, 106, 107 und 109 zeigen deutlich die Absorptionsbanden des TCNQ-Radikalanions. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Banden bei 394 nm und 845 nm ist ein wichtiges Kriterium, um TCNQ-Komplexe zu charakterisieren. So tritt bei einfachen TCNQ-Salzen wie z.B. 111 ein Verhältnis $\varepsilon_{394}/\varepsilon_{845}$ von 1:2 auf[127]. Bei komplexen TCNQ-Salzen wie z.B. 112 setzen sich die Werte der Extinktionskoeffizienten additiv aus denen des TCNQ-Radikalanions und denen von neutralem TCNQ zusammen[127]. Das UV/VIS-Spektrum von 105 (ε_{845}=44119, ε_{395}=21218) ist dem von 111 (ε_{845}=43500, ε_{394}=21500)[127] sehr ähnlich. Das UV/VIS-Spektrum von 106 (ε_{845}=74780, ε_{394}=138000) ergibt sich durch Addition der Spektren von zwei TCNQ-Radikalanionen (ε_{845}=43500, ε_{395}=21500) und dem von neutralem TCNQ (ε_{395}=63600). 107 und 109 können nach demselben Verfahren

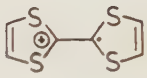
als 1:2- bzw. 1:3-Komplexe charakterisiert werden.

6.2.2. Zur Struktur der TCNQ-Salze 105, 106, 107 und 109

Ursprünglich war erwartet worden, daß die TCNQ-Komplexe der Keten-S,N-Acetale in der Struktur 114 (Radikalkation und TCNQ-Radikalanion) vorliegen. In den UV/VIS-Spektren von 105, 106, 107 und 109 findet sich jedoch zwischen 400 nm und 900 nm kein Absorptionsmaximum, das einem Radikalkation zuzuordnen wäre[144] (z.B. liegt das längstwellige Absorptionsmaximum des Radikalkations 115 bei 568 nm)[118]. Oxidiert man die Keten-S,N-Acetale 102 und 108 elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie, so findet man einen irreversiblen Oxidationsprozess bei +0.5 V. Aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ergibt sich, daß das dabei gebildete Radikalkation in Lösung (Acetonitril) weniger als zwei Sekunden stabil ist. Da die Komplexe 105, 106, 107 und 109 umkristallisiert werden können, ist es ausgeschlossen, daß in diesen Komplexen Radikalkationen vorliegen. Das UV/VIS-Spektrum von 117, das aus

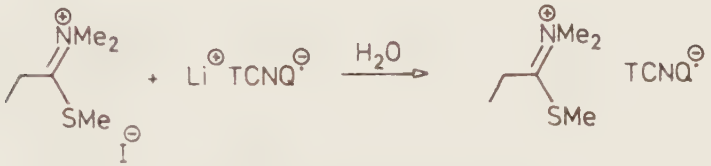


114



115

dem Iminiumsalz 116[101a] und 98 hergestellt wurde, zeigt deckungsgleiche Banden mit dem UV/VIS-Spektrum von 105. Durch diese Fakten sind die angegebenen Strukturen (Kation und TCNQ-Radikalanion) von 105, 106, 107 und 109 gesichert, und die Struktur 114 kann ausgeschlossen werden.



116 98 117

Die Protonierung der Keten-S,N-Acetale durch TCNQ ist vergleichbar mit der Umsetzung von Triethylamin mit TCNQ, wobei das Triethylammoniumsalz 111 entsteht[127].

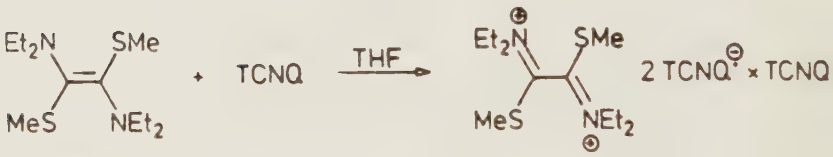
111

6.3. Umsetzungen der Olefine 88 mit TCNQ bzw. der Bis-tetrafluoroborate 85 mit Lithium-TCNQ (98)

Läßt man zu Lösungen von TCNQ in Tetrahydrofuran die Olefine 88 zutropfen, so bilden sich sofort blauschwarze Niederschläge. Aus 88a, 88d und 88f entstehen die einfachen

88 a) R,R'=Me
d) R_2=$(CH_2)_4$,R'=Me
f) R_2=$(CH_2)_5$,R'=Me

118



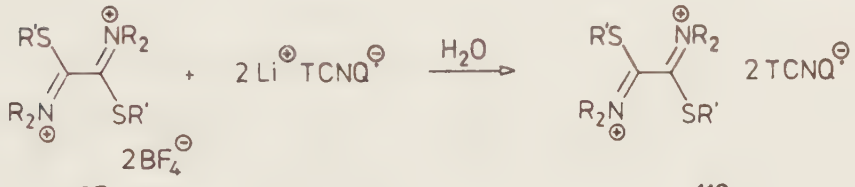
88c

119

Salze 118, im Fall des sterisch anspruchsvolleren 88c das komplexe Salz 119 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21). Die Salze liegen nach Umkristallisieren aus Essigester analysenrein vor.

Setzt man die Bis-tetrafluoroborate 85 mit Lithium-TCNQ (98) in Wasser um, so erhält man ebenfalls die einfachen Salze 118, womit ausgeschlossen ist, daß in 118 oder 119 Radikal-

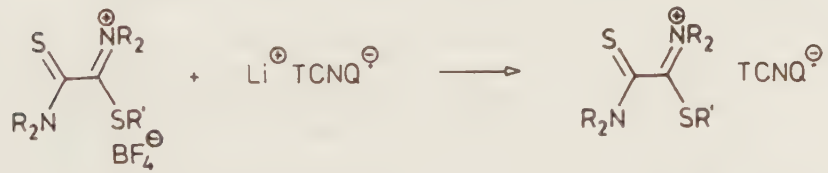
kationen vorliegen. Nach gründlichem Waschen mit Wasser sind die Salze 118 analysenrein. Die spektroskopischen Daten von 118c sind in Tabelle 21 enthalten.



85 118

a) R,R'=Me
c) R=Et,R'=Me
d) R_2=$(CH_2)_4$,R'=Me
f) R_2=$(CH_2)_5$,R'=Me

Zu Vergleichszwecken wurden noch die Fluoroborate 77 mit Lithium-TCNQ (98) in Wasser zu den Salzen 120 umgesetzt. (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21).



77 120

a) R,R'=Me
c) R=Et,R'=Me
e) R_2=$(CH_2)_4$,R'=Me

Tab. 21 Spektroskopische Daten von 118, 119 und 120

Verb.	IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda max(nm(lg\varepsilon))$
118a	a)	845(4.78, 59878); 760(4.43); 743(4.50);
	2180	678(4.02); 664(3.94); 480(3.50);
		420(4.57); 393(4.72, 52693); 270(4.24)
118c	2200	842(4.59, 39164); 760(4.25); 743(4.32);
	2198	679(3.84); 663(3.75); 480(3.01);
	2189	435(4.28); 422(4.39); 408(4.35);
	2183	395(4.29, 19582); 262(4.58)
118d	2199	842(4.81, 64406); 760(4.48); 743(4.54);
	2192	679(4.06); 664(3.98); 480(3.54);
	2165	420(4.59); 407(4.63);
		393(4.64, 43913); 272(4.21)
118f	2199	843(4.80, 62378); 760(4.45); 743(4.52);
	2193	680(4.03); 663(3.94); 480(3.54);
	2165	420(4.57); 407(4.59);
		394(4.59, 38865); 270(4.17)
119	b)	845(4.89, 77852); 760(4.51); 743(4.58);
		680(4.12); 664(4.04); 480(3.96);
		420(4.74); 394(5.00, 100483); 275(4.33)
120a	2192	845(4.62, 41715); 761(4.30); 743(4.37);
	2180	728(4.18); 680(3.89); 663(3.80);
	2170	435(4.25); 420(4.41); 407(4.41);
	2150	394(4.40, 24875); 265(4.38)

Fortsetzung von Tabelle 21

120c	2189	845(4.65, 44757); 760(4.32); 743(4.39);
	2168	728(4.20); 678(3.91); 665(3.82);
	2140	434(4.29); 420(4.41); 408(4.39);
		396(4.35, 22419); 269(4.38)
120e	2190	845(4.62, 41617); 760(4.28); 743(4.35);
	2172	679(3.87); 663(3.79); 435(4.22);
	2148	420(4.40); 406(4.41);
		393(4.40, 24981); 267(4.38)

a) breite Banden; b) nicht auswertbar

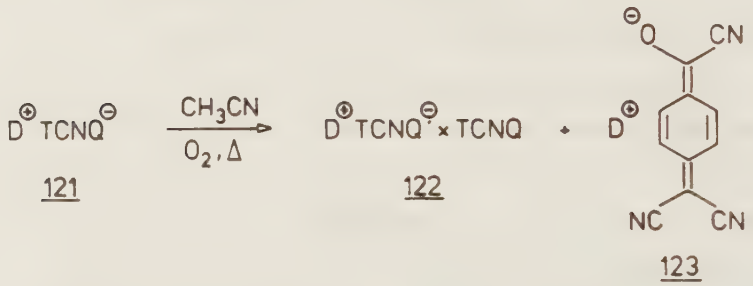
Das IR-Spektrum von 118a zeigt breite Banden, wie sie von den IR-Spektren komplexer TCNQ-Salze (z.B. 112) bekannt sind[127]. Im IR-Spektrum von 119 sind die Signale so stark verbreitert, daß das Spektrum nicht mehr ausgewertet werden kann. In allen anderen Fällen sind die Signale des TCNQ-Radikalanions zu sehen, die wie beim Lithium-TCNQ (98) leicht verbreitert sind. Die äußerst scharfe und intensive Bande des neutralen TCNQ bei 2220 cm^{-1} tritt in keinem dieser IR-Spektren auf.

$Et_3NH^{\oplus}\,TCNQ^{\ominus}\cdot TCNQ$

112

Die UV/VIS-Spektren der Monokationsalze 120 zeigen wie die der einfachen TCNQ-Salze ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{845}/\varepsilon_{394} = 2$. Bei den Dikationsalzen 118 stimmt dieses Verhältnis nur bei 118c. Bei 118a, 118d und 118f treten dagegen so hohe Intensitäten der Absorptionsbande bei 394 nm auf, daß auf eine Verunreinigung durch

neutrales TCNQ geschlossen werden muß. Dies steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß in den IR-Spektren die sehr intensive Bande des neutralen TCNQ nicht vorhanden ist. Lombardo[145] beschreibt, daß einfache TCNQ-Salze der allgemeinen Struktur 121 in die komplexen Salze 122 überführt werden, wenn man sie ohne Sauerstoffausschluß aus Acetonitril umkristallisiert. Als Nebenprodukt entsteht dabei 123, das im UV/VIS-Spektrum ein längstwelliges Absorptions-



121 122 123

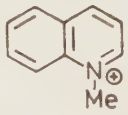
maximum bei 480 nm besitzt. Dieses Absorptionsmaximum bei 480 nm tritt auch bei 118a, 118d und 118f auf. Dies ist damit zu erklären, daß vor dem Anfertigen der UV/VIS-Spektren diese Salze in Acetonitril gelöst und dabei erhitzt wurden. Dabei fand die von Lombardo beschriebene Reaktion zu den komplexen Salzen teilweise statt, so daß im UV/VIS-Spektrum die Absorptionsbande des neutralen TCNQ erscheint.

Die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden von 119 bei 394 nm und 845 nm (ε_{394}=100483, ε_{845}=45000) ergeben

sich additiv aus denen von zwei Äquivalenten TCNQ-Radikalanion (ε_{394}=21000, ε_{845}=43500) und einem Äquivalent TCNQ (ε_{394}=63000).

6.4. Zur Leitfähigkeit der TCNQ-Salze 118a, 118f und 119

Da in den TCNQ-Salzen 118 und 119 keine Radikalkationen vorliegen (siehe 6.3.), ist eine vorhandene Leitfähigkeit allein auf die TCNQ-Radikalanionen zurückzuführen. Die Anordnung der TCNQ-Radikalanionen innerhalb eines Stapels hängt entscheidend von der Natur des Kations ab. Kationen, die sehr viel kleiner oder größer sind als TCNQ, bilden keine Salze, in denen die TCNQ-Radikalanionen jeweils gleichen Abstand voneinander besitzen (gleicher Abstand ist Voraussetzung für gute Leitfähigkeit)[137]. So treten z.B.

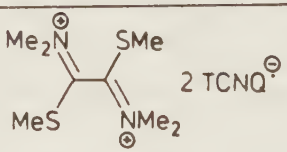
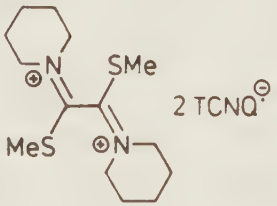
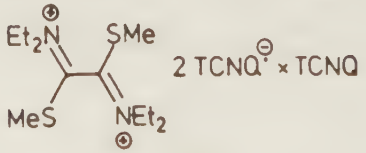
$Na^{\oplus}TCNQ^{\ominus\cdot}$ 124 $\qquad$ $Cs^{\oplus}_2(TCNQ^{\ominus\cdot})_2 \times TCNQ$ 113 $\qquad$  $TCNQ^{\ominus\cdot} \times TCNQ$ 100

in 124 (σ=3x10^{-5} S cm^{-1})[127] dimere[137], in 113 (σ=10^{-5} S cm^{-1}) trimere $TCNQ^{\ominus\cdot}$-Einheiten auf[137]. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Salze ist gering. Unabhängig von der Kationengröße weisen die komplexen 1:2-Salze (z.B. 100, σ=2 S cm^{-1})

um Größenordnungen bessere Leitfähigkeiten auf, als die entsprechenden 1:1-Salze.

Die Leitfähigkeiten von 118a, 118f und 119 wurden durch Messungen an Preßlingen aus den Kristallpulvern bestimmt. Solche an Kristallpulvern gemessenen Leitfähigkeiten sind um den Faktor 10^2-10^3 schlechter als die am Einkristall bestimmten[127,137]. Es wurden die in Tabelle 22 aufgeführten Leitfähigkeiten gefunden.

Tab. 22 Leitfähigkeiten σ (S cm^{-1}) von 118a, 118f und 119

	σ (S cm^{-1})
 118a	3.5×10^{-3}
 118f	2.2×10^{-6}
 119	5.5×10^{-5}

Der σ-Wert von 118a ist für ein einfaches TCNQ-Salz sehr hoch und liegt an der Grenze zu σ-Werten der besser leitenden komplexen Salze. In 118f und 119 werden infolge der sperrigeren Dikationen die Anordnungen der TCNQ/$TCNQ^{\bullet}$-Stapel ungünstiger, so daß in diesen Fällen die Leitfähigkeit gegenüber 118a absinkt. 119 hat dabei als komplexes Salz einen größeren σ-Wert als das einfache Salz 118f.

C Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^{1}H-NMR-Spektrometer EM 360 und A 60 (Hersteller Varian)
Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Hersteller Perkin-Elmer)

UV/VIS-Spektrometer DMR 10 (Hersteller Zeiss)

Cyclisches Voltammeter CV-1B (Hersteller Bioanalytical Systems Inc.)

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Hersteller Büchi); die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften[146] absolutiert.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde "Kieselgel zur Säulenchromatographie 63-200 μm" (Hersteller Woelm) verwendet.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

1) 1-Cyano-3-dimethylamino-N,N-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat (34)

2.50 g (10 mmol) Vinamidiniumsalz 33 wurden mit 2 g (30 mmol) Kaliumcyanid in einem Gemisch von 70 ml Methylenchlorid und 5 ml Wasser 1 h kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 2.6 g (10 mmol) Kupfersulfatpentahydrat und 2 g (18 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 10 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 2 h kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausb. 1.27 g (53%); farblose Nädelchen, Schmp. 138-139°C.

$C_8H_{14}N_3BF_4$	Ber.	C 40.20	H 5.90	N 17.58
(239.04)	Gef.	39.92	5.75	17.61

2) 2,4-Bis-dimethylamino-2-pentendinitril (35)

1.25 g (5mmol) Vinamidiniumsalz 33 wurden mit 1.5 g (25 mmol) Kaliumcyanid in einem Gemisch von 60 ml Methylenchlorid und 5 ml Wasser 1 h kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl am Kugelrohr destilliert (170°C, 0.01 mbar).

Ausb. 0.8 g (90%); farbloses Öl.

$C_9H_{14}N_4$	Ber.	C 60.65	H 7.92	N 31.44
(178.24)		59.95	7.89	31.01

3) 2,4-Bis-dimethylamino-2-butennitril (41)

0.7 g (3 mmol) 34 wurden mit 0.11 g (3 mmol) Natriumboranat in 25 ml Ethanol 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether digeriert. Nachdem vom unlöslichen Rückstand filtriert worden war, wurde der Ether i. Vak. verjagt und das erhaltene Öl am Kugelrohr destilliert (120°C, 0.01 mbar).

Ausb. 0.3 g (62%); farbloses Öl.

$C_8H_{15}N_3$	Ber.	C 62.71	H 9.87	N 27.42
(153.23)	Gef.	62.33	9.88	27.26

4) 4-Cyano-4-dimethylamino-1,3-butadien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (44a)

Zu 0.95 g (4 mmol) 34 in 50 ml Methylenchlorid wurden 0.20 g (8 mmol) Natriumhydrid gegeben und anschließend 0.7 g (5 mmol) Malonsäuredimethylester (43a) in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nachdem vom unlöslichen Niederschlag filtriert worden war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel Ether) chromatographiert.

Ausb. 0.15 g (16%); gelbes Pulver (aus Cyclohexan), Schmp. 114-115°C.

$C_{11}H_{14}N_2O_4$	Ber.	C 55.46	H 5.92	N 11.76
(238.25)	Gef.	55.41	5.71	11.50

5) 1,4-Dicyano-4-dimethylamino-1,3-butadien-carbonsäure-methylester (44b)

Wie unter 4) beschrieben aus 0.95 g (4 mmol) 34, 0.2 g (8 mmol) Natriumhydrid und 0.5 g (5 mmol) Cyanessigsäuremethylester. Ausb. 0.32 g (39%), gelbe Nadeln (aus Cyclohexan), Schmp. 165-166°C.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$	Ber.	C 58.53	H 5.40	N 20.48
(205.22)	Gef.	58.51	5.47	20.46

6) 4-Dimethylamino-1,3-butadien-1,1,4-trinitril (44c)

Wie unter 4) beschrieben aus 0.95 g (4 mmol) 34, 0.2 g (8 mmol) Natriumhydrid und 0.33 g (5 mmol) Malononitril. Ausb. 0.34 g (49%), gelbe Nädelchen (aus Cyclohexan), Schmp. 161-162°C.

$C_9H_8N_4$	Ber.	C 62.78	H 4.68	N 32.54
(172.20)	Gef.	62.69	4.80	32.56

7) 3-Formyl-2-dimethylamino-2-propennitril (47)

0.71 g (3 mmol) 34 in 50 ml Methylenchlorid wurden mit 0.18 g (3 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Nach 2-stündigem Rühren wurde die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 100 ml Pentan digeriert. Nach Filtration wurde das Pentan i. Vak. verjagt und der Rückstand aus wenig Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (67%), braunes Pulver, Schmp. 56-57°C.

$C_6H_8N_2O$	Ber.	C 58.05	H 6.50	N 22.57
(124.15)	Gef.	57.63	6.69	22.43

8) Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Konkurrenzversuche (siehe 1.4. und 1.5.)

a) Je 5 mmol der beiden zu vergleichenden Salze wurden in 50 ml Acetonitril gelöst und mit 0.11 g (5 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand mit 100 ml Ether digeriert. Vom unlöslichen Festkörper wurde filtriert. Die Etherphase enthielt die entstandenen Aldehyde, die nach Trocknen über Natriumsulfat NMR-spektroskopisch identifiziert wurden. Der Rückstand wurde in 100 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und die verbleibenden Salze bzw. Dipole NMR-spektroskopisch charakterisiert.

b) Je 5 mmol der beiden zu vergleichenden Salze wurden in 70 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0.11 g (5 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Es wurde 6 h kräftig bei Raumtemperatur gerührt, dann die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Ether aufgeschlämmt. Nach Filtrieren konnten aus der Etherphase die Aldehyde isoliert werden, der in Ether unlösliche Rückstand bestand aus den Vinamidiniumsalzen bzw. Dipolen. Die Identifizierung erfolgte NMR-spektroskopisch.

9) Allgemeine Vorschrift zur elektrochemischen Reduktion von Vinamidiniumsalzen (siehe 1.6.)

Unter Argonatmosphäre wurden jeweils 10 ml einer 10^{-2} M Lösung der einzelnen Vinamidiniumsalze in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in die Küvette des cyclischen Voltammeters eingefüllt. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode, als Vergleichselektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet. Die Messungen wurden mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s und einer Empfindlichkeit von 200 μA/V durchgeführt.

10) (1,3,3-Tris-(dimethylamino)-1-dimethyliminio-2-propen-2-yl)-2-azo-3-oxo-1,3-diphenyl-1-propenolat (59)

Zu einer Lösung von 0.74 g (3.5 mmol) 5a in 20 ml Ether wurde bei -78°C eine Lösung von 0.87 g (3.5 mmol) Dibenzoyldiazomethan in 20 ml Methylenchlorid getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich das Reaktionsgemisch rot. Nach 1 h fiel ein karminrotes Pulver aus, das abgesaugt, mit Ether gewaschen und bei 40°C i. Vak. getrocknet wurde. Umkristallisierungsversuche führten zur Zersetzung.

Ausb. 1.36 g (84%); karminrotes Pulver, Schmp. 177°C (Zers.)

$C_{26}H_{34}N_6O_2$	Ber.	C 67.51	H 7.41	N 18.17
	Gef.	67.25	7.60	18.15

11) (1,3,3-Tris-(dimethylamino)-1-dimethyliminio-2-propen-2-yl)-1-azo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienid (60)

Wie unter 10) beschrieben aus 0.85 g (4 mmol) 5a und 1.58 g (4 mmol) Tetraphenyldiazocyclopentadien.

Ausb. 1.26 g (50%); schwarzes, hygroskopisches Pulver, Schmp. 105°C (Zers.)

$C_{40}H_{44}N_6 \times H_2O$	Ber.	C 76.64	H 7.40	N 13.41
(626.87)	Gef.	76.45	7.69	13.40

12) 1,3,3-Tris-(dimethylamino)-2-(4-methoxy-phenylazo)-N,N-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat (66a)

Zu einer Lösung von 0.39 g (1.75 mmol) Diazoniumsalz 65a in 15 ml Dimethylformamid wurde bei 0°C eine Lösung von 0.37 g (1.75 mmol) 5a in 3 ml Dimethylformamid getropft, wobei sich die Lösung rot färbte. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Ether ein gelbes Pulver ausgefällt, das abgenutscht, mit Ether gewaschen und getrocknet wurde.

Ausb. 0.48 g (59%); gelbes Pulver (aus Ethanol), Schmp. 235°C

$C_{18}H_{31}N_6OBF_4$	Ber.	C 49.78	H 7.19	N 19.35
(434.31)	Gef.	49.88	7.30	19.46

13) 1,3,3-Tris-(dimethylamino)-2-(4-chlor-phenylazo)-N,N-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat (66b)

Wie unter 12) beschrieben aus 0.40 g (1.75 mmol) 65b und 0.37 g (1.75 mmol) 5a.

Ausb. 0.49 g (62%); gelbes Pulver (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 256-257°C.

$C_{17}H_{28}N_6ClBF_4$	Ber.	C 46.54	H 6.43	N 19.16
(438.74)	Gef.	46.02	6.47	19.28

14) 1,3,3-Tris-(dimethylamino)-2-(4-nitro-phenylazo)-N,N-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat (66c)

Wie unter 12) beschrieben aus 0.41 g (1.75 mmol) 65c und 0.37 g (1.75 mmol) 5a.

Ausb. 0.35 g (45%); rostrote Nädelchen (aus Chloroform/Ether), Schmp. 248°C.

$C_{17}H_{28}N_7O_2BF_4$	Ber.	C 45.45	H 6.28	N 21.82
(449.29)	Gef.	45.30	6.03	21.90

15) N,N-Dimethylthiocarbamoyl-methylthio-methylen-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat (77a)

a) 1.76 g (10 mmol) Dithiooxamid 75a und 1.6 g (11 mmol) Methyliodid bzw. 1.5 g (12 mmol) Dimethylsulfat wurden 12 h bei Raumtemperatur in 70 ml Methylenchlorid gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1.5 g (14 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 10 ml Wasser zugegeben und 5 min kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether gewaschen.

Ausb. 1.84 g (66%), gelbe Nadeln (aus Ethanol/Ether), Schmp. 175-176°C.

b) 1.76 g (10 mmol) Dithiooxamid 75a und 1.48 g (10 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 80 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umgefällt.

Ausb. 2.3 g (82%); gelbe Nadeln, Schmp. 175-176°C.

$C_7H_{15}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 30.23	H 5.44	N 10.07
(278.17)	Gef.	30.37	5.44	10.09

16) N,N-Dimethylthiocarbamoyl-ethylthio-methylen-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat (77b)

Wie unter 15b) beschrieben aus 1.76 g (10 mmol) 75a und 1.9 g (10mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 2.60 g (89%); gelbes Pulver (aus Isopropanol), Schmp. 90-91°C.

$C_8H_{17}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 32.89	H 5.86	N 9.59
(292.19)	Gef.	32.80	5.65	9.51

17) N,N-Diethylthiocarbamoyl-methylthio-methylen-N,N-diethyliminium-tetrafluoroborat (77c)

Wie unter 15a) beschrieben aus 1.16 g (5 mmol) Dithiooxamid 75b und 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat.

Ausb. 1.0 g (60%); gelbe Nädelchen (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 91°C.

$C_{11}H_{23}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 39.53	H 6.94	N 8.38
(334.27)	Gef.	39.33	6.71	8.15

18) N,N-Diethylthiocarbamoyl-ethylthio-methylen-N,N-diethyliminium-tetrafluoroborat (77d)

Wie unter 15b) beschrieben aus 1.16 g (5 mmol) Dithiooxamid 75b und 1.9 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 0.36 g (21%); gelbe, derbe Spieße (aus Methylenchlorid/Ether), Schmp. 97-98°C.

$C_{12}H_{25}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 41.38	H 7.24	N 8.04
(348.3)	Gef.	41.81	7.13	7.72

19) N,N-Tetramethylenthiocarbamoyl-methylthio-methylen-N,N-tetramethyleniminium-perchlorat (77e)

Wie unter 15a) beschrieben aus 46 g (0.2 mol) Dithiooxamid 75c und 26 g (0.2 mol) Dimethylsulfat. Das Salz wurde als Perchlorat isoliert.

Ausb. 50 g (73%); gelbe Nadeln aus Methylenchlorid/Ether, Schmp. 125-126°C.

$C_{11}H_{19}N_2S_2ClO_4$	Ber.	C 38.53	H 5.59	N 8.17
(342.88)	Gef.	37.91	5.39	8.06

20) N,N-(3-Oxapentamethylenthiocarbamoyl)-methylthio-methylen-N,N-3-oxapentamethyleniminium-tetrafluoroborat (77f)

Wie unter 15a) beschrieben aus 11.5 g (44mmol) Dithiooxamid 75e und 5.6 g (44 mmol) Dimethylsulfat.

Ausb. 11.15 g (70%); gelbliches Pulver aus Methylenchlorid/Ether, Schmp. 222-223°C.

$C_{11}H_{19}N_2O_2S_2BF_4$	Ber.	C 36.47	H 5.29	N 7.73
(362.24)		36.00	5.55	7.21

21) N,N-(3-Oxapentamethylenthiocarbamoyl)-ethylthio-methylen-N,N-3-oxapentamethyleniminium-tetrafluoroborat (77g)

Wie unter 15b) beschrieben aus 7.9 g (30 mmol) Dithiooxamid 75e und 6.3 g (33 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 4.85 g (43%); gelbes Pulver aus Methylenchlorid/Ether, Schmp. 230-232°C.

$C_{12}H_{21}N_2S_2O_2BF_4$	Ber.	C 38.31	H 5.63	N 7.45
(376.27)		38.94	5.72	7.28

22) N,N-Pentamethylenthiocarbamoyl-ethylthio-methylen-N,N-pentamethyleniminium-tetrafluoroborat (77h)

Wie unter 15b) beschrieben aus 2.6 g (10 mmol) Dithiooxamid 75d und 2.0 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 2.54 g((69%); gelbliches Pulver aus Chloroform/Ether, Schmp. 147-148°C.

$C_{14}H_{25}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 45.16	H 6.77	N 7.52
(372.3)	Gef.	45.52	6.96	7.24

23) 3-Thioxo-2-methylthio-1,4-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-pyrazinium-tetrafluoroborat (79)

1.74 g (10 mmol) Dithiooxamid 78 und 3.0 g (20 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden 48 h bei Raumtemperatur in 60 ml Methylenchlorid gerührt. Dann wurde vom überschüssigen Trimethyloxoniumtetrafluoroborat filtriert. Aus dem Filtrat wurde mit Ether ein roter Festkörper ausgefällt, der abgesaugt und mit Ether gewaschen wurde.

Ausb. 0.38 g (14%); rote Tafeln aus Acetonitril/Ether, Schmp. 121-122°C.

$C_7H_{13}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 30.45	H 4.75	N 10.15
(276.15)	Gef.	30.59	4.87	9.99

24) 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin-2,3-dithion (81)

1.9 g (10 mmol) Chinoxalindion 80 und 6 g (15 mmol) Lawesson-Reagens wurden in 60 ml Pyridin 14 h am Rückfluß gekocht.

Das Gemisch wurde auf 100 g Eis gegossen, wobei ein grüner Festkörper ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und an Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid) chromatographiert wurde. Die erste Fraktion (fast schwarze Lösung) enthielt das gewünschte Produkt.

Ausb. 0.6 g (27%); schwarze, glänzende Nädelchen,

Schmp. 294-295°C.

$C_{10}H_{10}N_2S_2$	Ber.	C 54.02	H 4.53	N 12.60	S 28.84
	Gef.	53.99	4.63	12.36	28.94

25) 3-Thioxo-2-methylthio-1,4-dimethyl-3,4-dihydro-chinoxalinium-tetrafluoroborat (82)

Wie unter 23) beschrieben aus 1.11 g (5 mmol) Chinoxalindithion 81 und 1.5 g (10 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat. Eine richtige C-Analyse konnte nicht erhalten werden.

Ausb. 0.91 g (56%); rotes Pulver aus Acetonitril/Ether,

Schmp. 172-174°C.

$C_{11}H_{13}N_2S_2BF_4$	Ber.	C 40.75	H 4.04	N 8.64	
(324.19)	Gef.	43.16	4.29	8.32	

26) Bis-(methylthio-N,N-dimethyl-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85a)

5.3 g (30 mmol) Dithiooxamid 75a und 8.9 g (60 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden 60 h in 60 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gerührt. Um die Ausfällung des

Produktes zu vervollständigen wurden 100 ml Ether zugegeben, der Niederschlag abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 5.36 g (47%); farbloses Kristallpulver, Schmp. 254-255°C

$C_8H_{18}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 25.28	H 4.77	N 7.37
(380.0)	Gef.	25.54	4.72	7.16

27) Bis-(ethylthio-N,N-dimethyl-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85b)

Wie unter 26) beschrieben aus 5.3 g (30 mmol) Dithiooxamid 75a und 12.5 g (65 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 4.52 g (37%); farbloses Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 208-209°C.

$C_{10}H_{22}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 29.43	H 5.43	N 6.87
(408.08)	Gef.	29.06	5.38	6.76

28) Bis-(methylthio-N,N-diethyl-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85c)

Wie unter 26) beschrieben aus 2.32 g (10 mmol) 75b und 3.0 g (20 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 3.8 g (87%); farblose Plättchen aus Methanol, Schmp. 239-240°C (Zers.)

$C_{12}H_{26}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 33.05	H 6.01	N 6.42
(436.13)	Gef.	33.26	5.97	6.32

29) Bis-(methylthio-N,N-tetramethylen-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85d)

Wie unter 26) beschrieben aus 25.2 g (0.11 mol) 75c und 32.7 g (0.22 mol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 150 ml Methylenchlorid.

Ausb. 41 g (86%); farblose Plättchen aus Methanol, Schmp. 240°C (Zers.).

$C_{12}H_{22}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 33.36	H 5.13	N 6.48
(432.1)	Gef.	33.72	5.14	6.38

30) Bis-(ethylthio-N,N-tetramethylen-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85e)

Wie unter 26) beschrieben aus 2.28 g (10 mmol) 75c und 3.8 g (20 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 3.77 g (82%); farblose, glänzende Schuppen aus Methanol, Schmp. 243°C (Zers.)

$C_{14}H_{26}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 36.54	H 5.70	N 6.09
(460.15)	Gef.	36.45	5.42	6.03

31) Bis-(methylthio-N,N-pentamethylen-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85f)

Wie unter 26) beschrieben aus 6.4 g (25 mmol) 75d und 7.5 g (50 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 130 ml Methylenchlorid.

Ausb. 10.25 g (90%); farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 239-240°C (Zers.)

$C_{14}H_{26}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 36.54	H 5.70	N 6.09
(460.15)	Gef.	36.57	5.75	5.88

32) Bis-(ethylthio-N,N-pentamethylen-methyleniminium)-bis-tetrafluoroborat (85g)

Wie unter 26) beschrieben aus 1.4 g (5.5 mmol) 75d und 2.1 g (11 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 1.61 g (60%); farblose, glänzende Schuppen aus Methanol, Schmp. 221°C (Zers.).

$C_{16}H_{30}N_2S_2B_2F_8$	Ber.	C 39.36	H 6.19	N 5.74
(488.2)	Gef.	39.46	6.27	5.55

33) Bis-(methylthio-N,N-(3-oxa-pentamethylen)-methylen-iminium)-bis-tetrafluoroborat (85h)

Wie unter 26) beschrieben aus 2.6 g (10 mmol) 75e und 3.0 g (20 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat.

Ausb. 0.14 g (3%); farbloses Kristallpulver aus Acetonitril/Chloroform, Schmp. 180°C.

$C_{12}H_{22}N_2S_2O_2BF_4$	Ber.	C 31.06	H 4.78	N 6.04
(464.1)	Gef.	31.25	4.67	5.90

34) 1,2-Bis-methylthio-1,2-bis-diethylamino-ethen (88c)

Zu einer Suspension von 4.34 g (10 mmol) 85c in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran wurde bei -70°C eine frisch bereitete Lösung von 20 mmol Natriumdihydronaphthylid (2,56 g Naphthalin, 0.46 g Natrium) getropft. Es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der verbleibende Rückstand in absolutem Ether aufgeschlämmt

und abgefrittet. Der Ether wurde i. Vak. verjagt und das gebildete Naphthalin absublimiert (0.01 mbar, 80°C). Das verbleibende Öl wurde am Kugelrohr destilliert (110°C, 0.01 mbar).

Ausb. 1.9 g (72%); gelbes Öl.

$C_{12}H_{26}N_2S_2$	Ber.	C	54.91	H	9.98	N 10.67
(262.49)	Gef.		55.71		10.18	10.68

35) 1,2-Bis-methylthio-1,2-bis-pyrrolidino-ethen (88d)

Wie unter 34) beschrieben aus 4.32 g (10 mmol) 85d und 20 mmol Natriumdihydronaphthylid.

Ausb. 1.2 g (47%); gelbes Öl, Sdp. 140°C (0.01 mbar).

$C_{12}H_{22}N_2S_2$	Ber.	C	55.77	H	8.58	N 10.84
(258.46)	Gef.		56.05		8.59	10.44

36) 1,2-Bis-ethylthio-1,2-bis-pyrrolidino-ethen (88e)

Wie unter 34) beschrieben aus 2.3 g (5 mmol) 85e und 10 mmol Natriumdihydronaphthylid.

Ausb. 0.7 g (48%); gelbes Öl, Sdp. 165°C (0.01 mbar).

$C_{14}H_{26}N_2S_2$	Ber.	C	58.69	H	9.15	N 9.78
(286.51)	Gef.		59.43		8.96	9.72

37) 1,2-Bis-methylthio-1,2-bis-piperidino-ethen (88f)

Wie unter 34) beschrieben aus 4.60 g (10 mmol) 85f und 20 mmol Natriumdihydronaphthylid.

Ausb. 1.4 g (49%); farbloses Öl, Sdp. 160°C (0.01 mbar).

$C_{14}H_{26}N_2S_2$	Ber.	C 58.59	H 9.15	N 9.78
(286.51)	Gef.	58.74	9.15	9.68

38) 1,2-Bis-ethylthio-1,2-bis-piperidino-ethen (88g)

Wie unter 34) beschrieben aus 2.44 g (5 mmol) 85g und 5 mmol Natriumdihydronaphthylid.

Ausb. 0.7 g (43%); gelbliches Öl, Sdp. 165°C (0.01 mbar).

$C_{16}H_{30}N_2S_2$	Ber.	C 61.09	H 9.61	N 8.91
(314.56)	Gef.	61.97	9.33	8.95

39) 2,3-Bis-methylthio-1,4-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyrazin (89a)

0.23 g (10 mmol) Natrium wurden in 50 ml flüssigem Ammoniak gelöst und 0.9 g (5 mmol) Piperazindithion 78a zugegeben. Es wurde gerührt (etwa 1 h), bis die blaue Farbe der Natrium-Ammoniak-Lösung verschwunden war. Der Ammoniak wurde entfernt (zuletzt i. Vak.), dann wurden 100 ml absolutes Tetrahydrofuran zugegeben und 1.8 g (13 mmol) Methyliodid in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 100 ml absolutem Ether aufgeschlämmt und abgefrittet. Der Ether wurde i. Vak. verjagt und der ölige Rückstand am Kugelrohr (115°C, 0.01 mbar) destilliert.

Ausb. 0.33 g (32%); fahlgelbes, erstarrendes Öl.

$C_8H_{16}N_2S_2$	Ber.	C 47.02	H 7.89	N 13.71
(204.36)	Gef.	46.78	7.95	13.74

40) 2,3-Bis-methylthio-1,4-dibenzyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyrazin (89b)

Wie unter 39) beschrieben aus 1.63 g (5 mmol) Piperazindithion 78b, 0.23 g (10 mmol) Natrium und 1.8 g (13 mmol) Methyliodid.

Ausb. 1.28 g (72%); gelbe Schuppen (aus Pentan), Schmp. 110-111°C.

$C_{20}H_{24}N_2S_2$	Ber.	C	67.37	H	6.78	N 7.86
(356.56)	Gef.		67.59		6.90	7.86

41) 2,3-Dioxo-1,4-dibenzyl-piperazin (90)

40.6 g (0.17 mol) N,N'-Dibenzylethylendiamin und 24.7 g (0.17 mol) Oxalsäurediethylester wurden in 100 ml Ethanol 6 h Rückfluß gekocht, wobei farblose, glänzende Nadeln ausfielen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und getrocknet.

Ausb. 39 g (78%); Schmp. 194-195°C.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C	73.45	H	6.16	N 9.52
(294.36)	Gef.		73.64		6.28	9.63

42) 2,3-Dithioxo-1,4-dibenzyl-piperazin (78b)

2.95 g (10 mmol) Piperazindion 90 wurden mit 4.4 g (11 mmol) Lawesson-Reagens in 20 ml Toluol 24 h am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Säule mit Kieselgel geschüttet und das Produkt (1. Fraktion) mit Chloroform aus-

gewaschen.

Ausb. 1.76 g (54%); goldglänzende, braune Schuppen (aus Ethanol), Schmp. 187-188°C.

$C_{18}H_{18}N_2S_2$	Ber.	C	66.22	H	5.56	N	8.58	S	19.64
(326.49)	Gef.		66.58		5.65		8.41		19.68

43) Allgemeine Vorschrift für die cyclische Voltammetrie von 85, 88 und 89

Es wurden 10^{-3} M Lösungen der Salze 85 bzw. der Olefine 88 und 89 in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat vermessen. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode, als Vergleichselektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet. Die Messungen wurden mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 300 mV/s durchgeführt.

44) 1-Methylthio-N,N-dimethyl-propaniminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (105)

0.4 g (2 mmol) TCNQ wurden in 40 ml siedendem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 40°C abgekühlt und bei dieser Temperatur eine Lösung von 0.30 g (2.3 mmol) Keten-S,N-Acetal 102 in 5 ml Tetrahydrofuran zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort dunkelgrün färbte. Nach kurzer Zeit fiel ein blauschwarzes Pulver aus, das abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert wurde.

Ausb. 0.34 g (52%); violette, glänzende Schuppen, Schmp. 141°C (Zers.)

$C_{18}H_{17}N_5S$	Ber.	C	64.45	H	5.11	N	20.88
(335.44)	Gef.		64.03		5.42		20.44

45) 1-Methylthio-N,N-dimethyl-propaniminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid x 0.5 TCNQ (106)

Wie unter 44) beschrieben aus 0.4 g (2 mmol) TCNQ und 0.30 g (2.3 mmol) 102. Die Reaktion wurde bei 60°C durchgeführt.

Ausb. 0.46 g (51%); schwarzes Pulver (aus Essigester), Schmp. 146°C (Zers.)

$C_{24}H_{19}N_7S$	Ber.	C	65.88	H	4.37	N	22.21	S	7.33
(437.54)	Gef.		65.97		4.19		22.60		7.36

46) 1-Methylthio-N,N-dimethyl-propaniminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid x TCNQ (107)

Wie unter 44) beschrieben aus 0.4 g (2 mmol) TCNQ und 0.30 g (2.3 mmol) 102. Die Reaktion wurde in siedendem Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausb. 0.14 g (25%); schwarze Nädelchen (aus Essigester), Schmp. 140°C (Zers.)

$C_{30}H_{21}N_9S$	Ber.	C	66.77	H	3.92	N	23.36
(539.64)	Gef.		66.72		4.13		23.24

47) 1-Methylthio-2-methyl-N,N-dimethyl-propaniminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid x 2 TCNQ (109)

a) 0.6 g (3 mmol) TCNQ wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und 0.5 g (3.5 mmol) Keten-S,N-Acetal 108 in 5 ml Acetonitril zugetropft. Es wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. bis auf 10 ml entfernt und der ausge-

fallene Festkörper abgesaugt. Der Festkörper wurde mehrmals in Ether aufgeschlämmt und abgenutscht.
Ausb. 0.48 g (64%); blauschwarzes Pulver, Schmp. 140°C (Zers.)

b) 0.6 g (3 mmol) TCNQ wurden in 50 ml siedendem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 0.5 g (3.5 mmol) 108 in 3 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach einstündigem Rühren wurde das ausgefallene Pulver abgesaugt und mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen.
Ausb. 0.36 g (47%); blaues Pulver, Schmp. 140°C (Zers.)

$C_{43}H_{28}N_{13}S$	Ber.	C	68.15	H	3.59	N	24.03	S 4.23
(757.86)	Gef.		68.32		3.38		24.00	4.29

48) Umsetzung von 1-Methylthio-N,N-dimethyl-propaniminium-iodid (116) mit Lithium-TCNQ (98)

Zu 0.26 g (1 mmol) 116 in 5 ml Wasser wurde eine Lösung von 0.21 g (1 mmol) Lithium-TCNQ (98) in 5 ml Wasser gegeben. Es fiel sofort ein blauvioletter Niederschlag aus, der abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das UV/VIS-Spektrum dieses Produktes zeigt deckungsgleiche Banden mit dem des TCNQ-Salzes 105.

49) Bis-(methylthio-N,N-dimethyl-methyleniminium)-bis-(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (118a)

a) 0.2 g (1 mmol) TCNQ wurden in 40 ml siedendem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung von 0.2 g (1 mmol) 88a in 3 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Es fiel sofort ein blauviolettes Pulver aus, das abgesaugt, mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet wurde.

Ausb. 0.26 g (44%); blauviolettes Pulver, Schmp. 125°C (Zers.)

b) Zu einer Lösung von 0.38 g (1 mmol) 85a in 10 ml Wasser wurde eine Lösung von 0.42 g (2 mmol) Lithium-TCNQ (98) in 10 ml Wasser gegeben. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausb. 0.62 g (98%); blauviolettes Pulver, Schmp. 125°C (Zers.).

$C_{32}H_{26}N_{10}S_2$	Ber.	C 62.52	H 4.26	N 22.78	S 10.43
(614.75)	Gef.	62.53	4.32	22.68	10.91

50) Bis-(methylthio-N,N-diethyl-methyleniminium)-bis-(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (118c)

Wie unter 49b) beschrieben aus 0.44 g (1 mmol) 85c und 0.42 g (2 mmol) Lithium-TCNQ (98).

Ausb. 0.64 g (96%); violettes Pulver, Schmp. 125°C (Zers.)

$C_{36}H_{34}N_{10}S_2$	Ber.	C 64.45	H 5.11	N 20.88
(670.88)	Gef.	64.72	4.83	21.08

51) Bis-(methylthio-N,N-tetramethylen-methyleniminium)-bis-(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (118d)

Wie unter 49a) beschrieben aus 0.6 g (3 mmol) TCNQ und 0.86 (3.3 mmol) 88d (Ausb. 39%), bzw. wie unter 49b) beschrieben aus 0.43 g (1 mmol) 85d und 0.42 g (2 mmol) Lithium-TCNQ 98.

Ausb. 0.64 g (96%); blaues Pulver, Schmp. 115°C (Zers.)

$C_{36}H_{30}N_{10}S_2$	Ber.	C 64.84	H 4.53	N 21.00	S 9.26
(666.85)	Gef.	64.80	4.56	20.94	9.66

52) Bis-(methylthio-N,N-pentamethylen-methyleniminium)-bis-(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (118f)

Wie unter 49a) beschrieben aus 0.6 g (3 mmol) TCNQ und 0.95 g (3.3 mmol) 88f (Ausb. 41%), bzw. wie unter 49b) beschrieben aus 0.46 g (1 mmol) 85f und 0.42 g (2 mmol) Lithium-TCNQ 98.

Ausb. 0.65 g (94%); blaues Pulver, Schmp. 125°C (Zers.)

$C_{38}H_{34}N_{10}S_2$	Ber.	C 65.68	H 4.93	N 20.16	S 9.23
(694.90)	Gef.	65.41	4.80	19.87	9.24

53) Bis-(methylthio-N,N-diethyl-methyleniminium)-bis-(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (119)

Wie unter 49a) beschrieben aus 0.6 g (3 mmol) TCNQ und 0.86 g (3.3 mmol) 88c.

Ausb. 0.65 g (73%); blaues Pulver, Schmp. 125°C (Zers.)

$C_{48}H_{38}N_{14}S_2$	Ber.	C 65.88	H 4.38	N 22.41	S 7.33
(875.07)	Gef.	C 65.95	4.55	22.22	7.37

54) N,N-Dimethylthiocarbamoyl-methylthio-methylen-N,N-dimethyliminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (120a)

Wie unter 49b) beschrieben aus 0.28 g (1 mmol) 77a und 0.21 g (1 mmol) Lithium-TCNQ 98.

Ausb. 0.38 g (96%); ultramarinblaues Pulver, Schmp. 130°C (Zers.)

$C_{19}H_{19}N_6S_2$	Ber.	C 57.70	H 4.84	N 21.25	S 16.21
(395.52)	Gef.	58.02	4.81	20.98	16.15

55) N,N-Diethylthiocarbamoyl-methylthio-methylen-N,N-diethyliminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (120c)

Wie unter 49b) beschrieben aus 0.33 g (1 mmol) 77c und 0.21 g (1 mmol) Lithium-TCNQ 98.

Ausb. 0.42 g (93%); blaues Pulver, Schmp. 143°C (Zers.)

$C_{23}H_{27}N_6S_2$	Ber.	C 61.17	H 6.03	N 18.61	S 14.20
(451.65)	Gef.	61.09	5.94	18.73	14.24

56) N,N-Tetramethylenthiocarbamoyl-methylthio-methylen-N,N-tetramethyleniminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (120e)

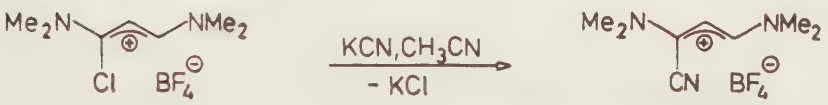
Wie unter 49b) beschrieben aus 0.34 g (1 mmol) 77e und 0.21 g (1 mmol) Lithium-TCNQ 98.

Ausb. 0.42 g (94%); blaues Pulver, Schmp. 133°C (Zers.)

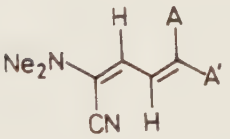
$C_{23}H_{23}N_6S_2$	Ber.	C 61.72	H 5.18	N 18.78	S 14.33
(447.60)	Gef.	61.88	5.15	18.79	14.31

D Zusammenfassung

1) 1-Chlorvinamidinium-tetrafluoroborat (33) kann mit Kaliumcyanid zum stabilen 1-Cyanvinamidinium-tetrafluoroborat (34) umgesetzt werden. 34 reagiert mit Nucleophilen gemäß dem Allopolarisierungsprinzip am C-3, z.B. zu Butadienen (44).



33 34

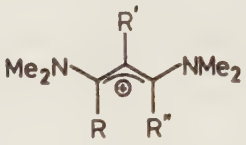


A,A' = CN, CO_2Me

44

2) MNDO-Rechnungen und Konkurrenzversuche zeigen, daß Vinamidiniumsalze durch Donorreste in 1-Stellung stabilisiert, durch Acceptorreste in 1- und 2-Stellung destabilisiert werden, während Donorreste in 2-Stellung nur eine geringe Destabilisierung oder gar keinen Effekt bewirken. Der Substituenteneinfluß auf die Stabilität von Vinamidiniumsalzen läßt sich durch

cyclische Voltammetrie ermitteln. Nach den Reduktionspotentialen ergibt sich folgende Reihenfolge:

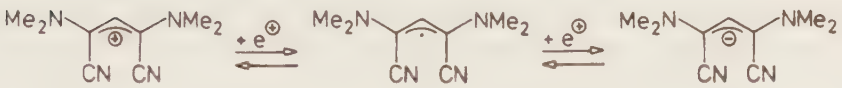


$1,3\text{-}(NMe_2)_2 > 1\text{-}NMe_2 > 2\text{-}N > 1\text{-}H > 2\text{-}p\text{-}MeOC_6H_4 > 2\text{-}OMe > 2\text{-}Cl > 2\text{-}CN > 1,3\text{-}(SMe)_2 > 1\text{-}Cl > 1\text{-}CO_2Et > 2\text{-}NO_2 > 1\text{-}CN > 1,3\text{-}(CN)_2 > 1,3\text{-}(Cl)_2$

Gemäß den mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie ermittelten Reduktionspotentialen ist das 1,3-Dichlorvinamidiniumsalz (31) stärker destabilisiert als das 1,3-Dicyanvinamidiniumsalz (32), während umgekehrt das 1-Cyanvinamidiniumsalz (34) wesentlich stärker destabilisiert ist als das 1-Chlorvinamidiniumsalz (33). Dies deutet darauf hin, daß in 32 der induktiv destabilisierende Effekt der beiden Nitrilgruppen durch einen mesomer stabilisierenden Effekt vermindert wird.

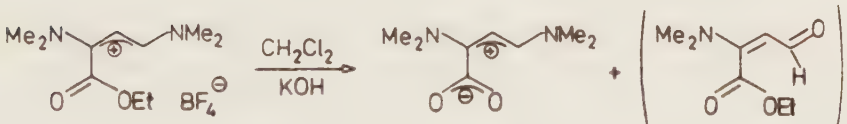
3) Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Vinamidiniumsalzen zeigt das cyclische Voltammogramm des 1,3-Dicyanvinamidiniumsalzes (32) zwei Stufen, von denen die erste reversibel ist. Dies bedeutet, daß das capto-

dativ-substituierte Radikal 56 unter den bei diesem Versuch herrschenden Bedingungen stabil ist.



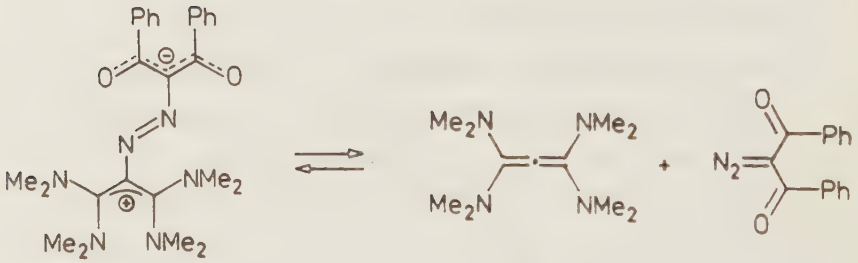
32 56 57

4) Bei Konkurrenzversuchen (alkalische Hydrolyse) zwischen Vinamidiniumsalzen und N-Methylpyridiniumcarbonsäuremethylester (52) reagiert dieser schneller als die Vinamidiniumsalze. Demnach ist die Bildung des Dipols 29 bei der alkalischen Hydrolyse des 1-Ethoxycarbonylvinamidinium-tetrafluoroborates (28) darauf zurückzuführen, daß die aktivierte Estergruppe in 28 schneller von Hydroxidionen angegriffen wird als das Vinamidiniumsystem.

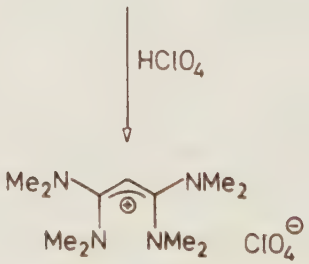


28 29 30

5) Bei der Umsetzung von Tetrakis-(dimethylamino)-allen (5a) mit Diazoverbindungen entstehen 1,5-Dipole, wie z.B. 59. Die Umsetzung dieser Dipole mit Perchlorsäure ergibt das 1,3-Bis-(dimethylamino)-vinamidinium-perchlorat (48k); aufgrund dieses Befundes ist in Lösung auf ein Gleichgewicht zwischen den Diazoverbindungen und Tetrakis-(dimethylamino)-allen (5a) zu schließen. Dieses Allen wird als reaktivstes Teilchen durch die Perchlorsäure aus dem Gleichgewicht abgefangen.

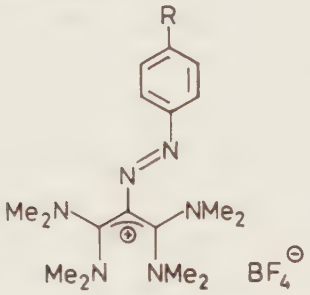


59 5a



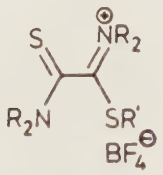
48k

6) Die Umsetzung des Tetrakis-(dimethylamino)-allens (5a) mit Diazoniumsalzen ergibt 2-phenylazo-substituierte Vinamidiniumsalze (66).

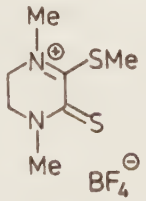


66

7) Tetraalkyldithiooxamide reagieren mit Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat, Methyliodid oder Trialkyloxoniumtetrafluoroborat (1 Äquivalent) zu N,N-Dialkylthiocarbamoyl-alkylthio-methyleniminiumsalzen (77). Auch cyclische Dithiooxamide können alkyliert werden, z.B. 2,3-Dithioxo-1,4-dimethyl-piperazin zu 3-Thioxo-2-methylthio-1,4-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-pyrazinium-tetrafluoroborat (79). Die beiden Molekülhälften der acyclischen Vertreter sind um die C-C-Bindung verdrillt.

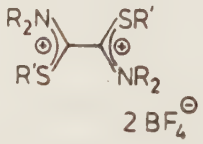


77



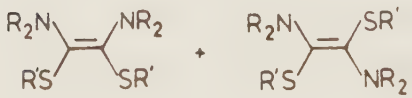
79

8) Bei der Umsetzung von Tetraalkyldithiooxamiden mit zwei Äquivalenten Trialkyloxoniumtetrafluoroborat entstehen Bis-tetrafluoroborate (85). Nach MNDO-Rechnungen sind die beiden Molekülhälften in 85 um 88.9° gegeneinander verdrillt.

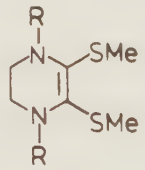


85

Die Reduktion von 85 mit Natriumdihydronaphthylid ergibt 1,2-Bis-(alkylthio)-1,2-bis-(dialkylamino)-ethene (88). Cyclische Olefine dieses Typs (89) können durch Reduktion cyclischer Dithiooxamide mit Natrium und Alkylierung der gebildeten Dinatriumsalze erhalten werden.



88

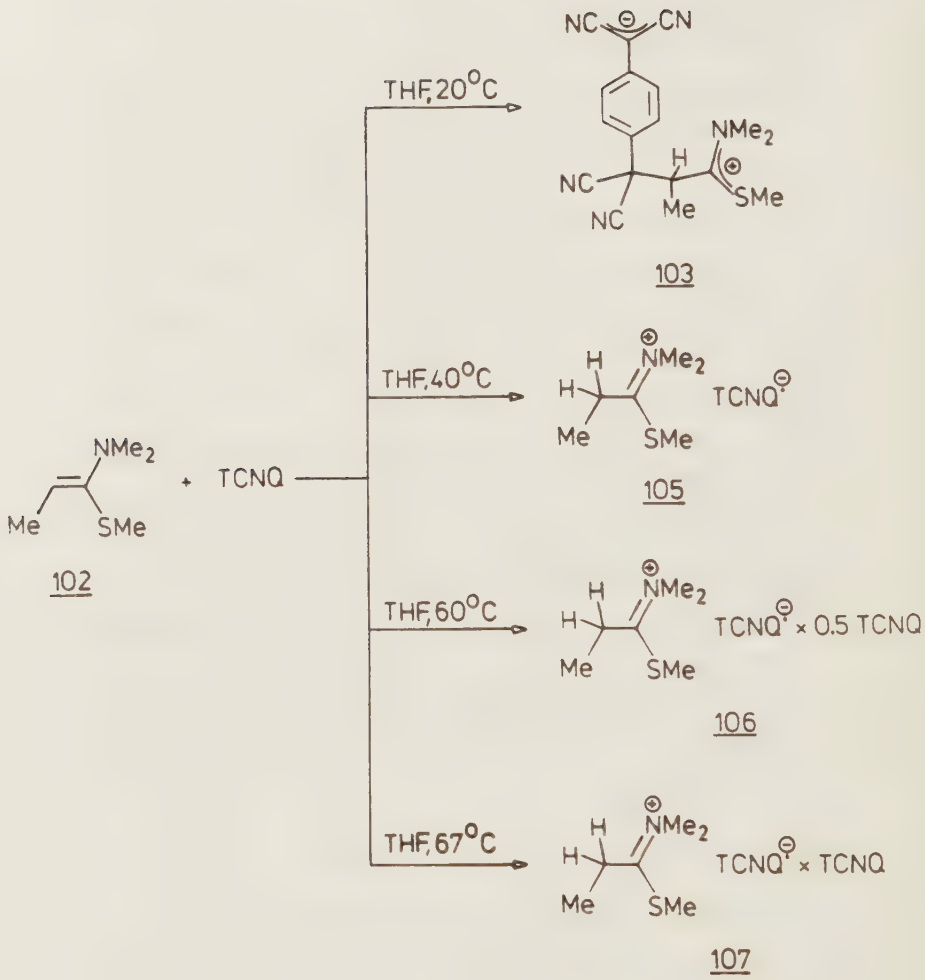


89

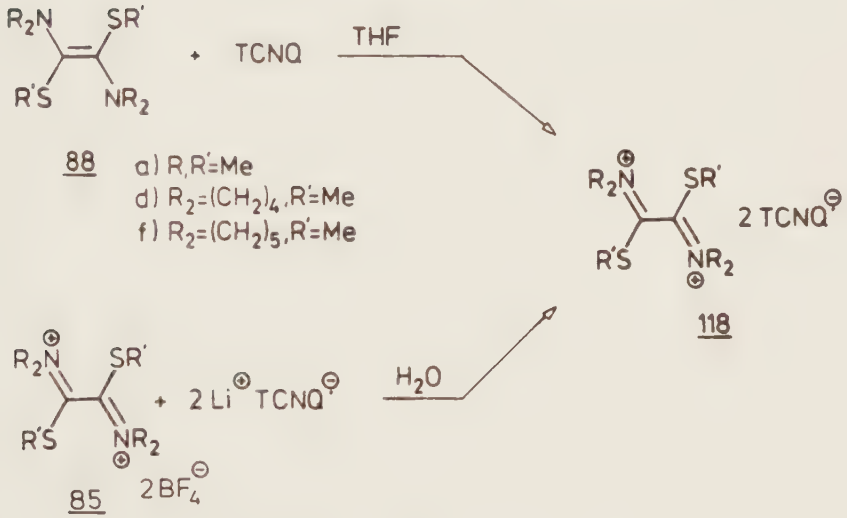
9) Bei der elektrochemischen Oxidation der 1,2-Bis-(alkylthio)-1,2-bis-(dialkylamino)-ethene (88) bzw. der Reduktion der Bis-(alkylthio-N,N-dialkyl-methyleniminium)-

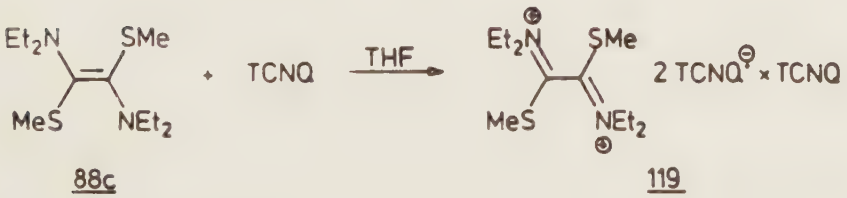
bis-tetrafluoroborate (85) mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie wird ein Zwei-Elektronenübergang gefunden. Dies bedeutet, daß die primär entstandenen Radikalkationen zu instabil sind, als daß man sie unter diesen Bedingungen nachweisen könnte. Die cyclischen elektronenreichen Olefine (89) dagegen zeigen zwei Ein-Elektronenübergänge. Die Werte der Redoxpotentiale von 88 und 89 liegen ungefähr in der Mitte zwischen denen des Tetrakis-(dimethylamino)-ethens (11a) und des Tetrakis-(methylthio)-ethens (11c).

10) Die Umsetzung von 1-Methylthio-1-dimethylamino-1-propen (102) mit TCNQ in Tetrahydrofuran liefert je nach Reaktionstemperatur entweder einen Dipol (103) oder Alkylthio-methyleniminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanide mit unterschiedlichem Gehalt an neutralem TCNQ (105, 106, 107). Eine Lösungsmittelabhängigkeit zeigt sich darin, daß sich in Acetonitril nur 105 bildet.


NMe2
Me
SMe
102
+ TCNQ
THF, 20°C
NC
CN
NMe2
H
NC
SMe
NC
Me
103
THF, 40°C
H
NMe2
H
TCNQ⊖
Me
SMe
105
THF, 60°C
H
NMe2
H
TCNQ⊖ × 0.5 TCNQ
Me
SMe
106
THF, 67°C
H
NMe2
H
TCNQ⊖ × TCNQ
Me
SMe
107

11) Die 1,2-Bis-(alkylthio)-1,2-bis-(dialkylamino)-ethene (88) ergeben bei der Oxidation mit TCNQ Dikationsalze (118), die auch gebildet werden, wenn man die Bis-tetrafluoroborate (85) der Dikationsalze mit Lithium-TCNQ (98) umsetzt. Im Falle des sterisch anspruchsvolleren 88c wird bei der Oxidation mit TCNQ ein Dikationsalz gebildet (119), das noch TCNQ enthält.





118a zeigt eine für ein einfaches Salz hohe elektrische Leitfähigkeit, die an der Grenze zu Leitfähigkeiten der besser leitenden komplexen TCNQ-Salze liegt. In 118f und 119 sinkt aufgrund der sperrigeren Dikationen die Leitfähigkeit gegenüber 118a ab.

E Literaturverzeichnis

1. D.Lloyd und H.McNab, Angew.Chem. 88,496(1976); Angew. Chem.,Int.Ed.Engl.15,459(1976)

2. R.Gompper und R.Sobotta, Angew.Chem. 90,808,810(1978); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 17,760,762(1978)

3. V.Nair und C.S.Cooper, Tetrahedron Lett. 1980,3155

4. z.B.
   a) R.-M.Wagner und C.Jutz, Chem.Ber. 104,2975(1971)
   b) C.Reichardt und K.Halbritter, Angew.Chem. 87,124(1975); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 14,86(1975)
   c) A.Holy und Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Commun. 38, 1371(1973)

5. C.Jutz, Top.Curr.Chem. 73,125(1978)

6. J.Liebscher und H.Hartmann, Synthesis 1979,241

7. H.G.Viehe, Z.Janousek, R.Gompper und D.Lach, Angew. Chem. 85,581(1973); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 12,566(1973)

8. R.Gompper und C.S.Schneider, Synthesis 1979,213

9. R.Gompper und U.Heinemann, Angew.Chem. 92,207(1980); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 19,216(1980)

10. a) A.Holy und Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Commun. 30, 346(1965)
    b) J.Schelble, Dissertation Universität München 1981
    c) C.S.Schneider, Dissertation Universität München 1977

11. z.B.
a) Z.Arnold und A.Holy, Collect.Czech.Chem.Commun. 25,1318(1960)
b) J.Kucera und Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Commun. 32, 1704(1967)
c) C.Jutz, R.Kirchlechner und H.J.Seidel, Cem.Ber. 102, 2301(1969)

12. vgl. G.A.Olah und M.B. Comisarow, J.Am.Chem.Soc. 86,5682(1964)

13. R.Sobotta, Dissertation Universität München 1979

14. R.Mertz, Dissertation Universität München 1983

15. H.Böhme und H.G.Viehe, Iminium Salts in Organic Chemistry, Vol. 9, John Wiley & Sons, New York, 1976

16. S.Oae, J.Am.Chem.Soc. 78,4030(1956)

17. D.A.Dixon, P.A.Charlier und P.G.Gassman, J.Am.Chem.Soc. 102,3957(1980)

18. a) M.N.Paddon-Row, C.Santiago und K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc. 102,6561(1980)
b) M.N.Paddon-Row, K.N.Houk und T.T.Tidwell, Tetrahedron Lett. 23,383(1982)

19. J.B.Moffat, Chem.Phys.Lett. 76,304(1980)

20. W.F.Reynolds, P.Dais, R.W.Taft und R.D.Topsom, Tetrahedron Lett. 1981,1795

21. W.F.Reynolds, P.Dais, D.W.MacIntyre, R.D.Topsom, S.Marriott, E.v.Nagy-Felsobuki und R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc. 105,378(1983)

22. a) P.G.Gassman und J.J.Talley, J.Am.Chem.Soc. 102,1214(1980)
b) P.G.Gassman und J.J.Talley, J.Am.Chem.Soc. 102,4138(1980)

23. P.G.Gassman, K.Saito und J.J.Talley, J.Am.Chem.Soc. 102,7613(1980)

24. a) X.Creary, J.Org.Chem. 44,3938(1979)
b) X.Creary, J.Am.Chem.Soc. 103,2463(1981)

25. T.T.Tidwell, Angew.Chem. 96,16(1984); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 23,14(1984)

26. K.M.Koshy und T.T.Tidwell, J.Am.Chem.Soc. 102,1216(1980)

27. K.-T.Liu und C.F.Shey, Tetrahedron Lett. 1980,4091

28. G.A.Olah, G.K.SueyaDrakash und M.Arvanaghi, J.Am.Chem.Soc. 102,6440(1980)

29. J.-P.Bégué und M.Charpentier-Morize, Acc.Chem.Res. 13,207(1980)

30. J.Shorter in Correlation Analysis in Organic Chemistry, S. 35, Clarendon Press, Oxford, 1973

31. R.W.Hoffmann, Angew.Chem. 80,823(1968)

32. G.A.Wildshut, L.Brandsma und J.F.Arens, Rec.Trav.Chim. 88,1132(1968)

33. R.Gompper und U.Jersak, Tetrahedron Lett. 1973,3409

34. B.Föhlisch und E.Wolf, J.Chem.Res.,M, 1983,1601; J.Chem.Res.,S, 1983,166

35. B.Föhlisch, R.Herter, E.Wolf, J.J.Stezowski und E.Eckle, Chem.Ber. 115,355(1982)

36. R.Gompper, J.Schelble und C.S.Schneider, Tetrahedron Lett. 1978,3897

37. R.Huisgen, W.Bihlmaier und H.U.Reißig, Angew.Chem. 91, 347(1979); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 18,331(1979)

38. R.Noyori, S.Makino und H.Takaya, J.Am.Chem.Soc. 93,1272(1971)

39. R.Noyori, Acc.Chem.Res. 12,61(1979)

40. H.Weingarten, Tetrahedron Lett. 1969,3267

41. N.Wiberg, Angew.Chem. 80,809(1968); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 7,766(1969)

42. K.Kuwata und D.H.Geske, J.Am.Chem.Soc. 86,2101(1964)

43. R.W.Hoffmann und J.Schneider, Chem.Ber. 100,3689(1967)

44. D.H.Geske und M.V.Merrit, J.Am.Chem.Soc. 91,6921(1969)

45. J.Metzger, H.Larivé, R.Dennilauler, R.Baralle und C.Gaurat, Bull.Soc.Chim.Fr. 1964,2857

46. C.Wurster und R.Sendtner, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12,1803(1879)

47. s. H.Wieland, Chem.Ber. 40,4260(1907)

48. E.Weitz und K.Fischer, Angew.Chem. 38,1110(1925)

49. E.Weitz, Angew.Chem. 39,1193(1926)

50. L.A.Williams (Kodak), Res.Disclosure 1971,61

51. H.Lang, H.Hönel und H.Hahn, Z.Anal.Chem. 201,321(1964)

52. vgl. W.R.Boon, Endeavour 26,27(1967)

53. J.H.Perlstein, Angew.Chem. 89,534(1977)

54. R.J.Hoare und J.M.Pratt, J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1969,1320

55. G.Briegleb, Elektr.-Donor-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961

56. J.Ferraris, D.O.Cowan, V.V.Walatka und J.H.Perlstein, J.Am.Chem.Soc. 95,948(1973)

57. E.M.Engler und V.V.Patel, J.Am.Chem.Soc. 96,7376(1974)

58. H.Böhme und P.Sutuyo, Tetrahedron Lett. 22,1671(1981)

59. Z.Janousek, F.Huys, L.René, M.Masquelier, L.Stella, R.Merényi und H.G.Viehe, Angew.Chem. 91,651(1979); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 18,616(1979)

60. a) P.G.Gassman, J.L.Marshall,J.G.Macmillan und J.M.Hornback, J.Am.Chem.Soc. 91,4282(1969)
b) P.G.Gassman und J.G.Macmillan, J.Am.Chem.Soc. 91,5527(1969)
c) P.G.Gassman, J.L.Marshall und J.M.Hornback, J.Am.Chem.Soc. 91,5811(1969)
d) P.G.Gassman und J.M.Hornback, J.Am.Chem.Soc. 91,5817(1969)
e) R.Muneyuki und T.Yano, J.Am.Chem.Soc. 92,746(1970)
f) D.Farcasiu, J.Am.Chem.Soc. 98,5301(1976)
g) D.Farcasiu, J.Org.Chem. 43,3878(1978)

61. P.G.Gassman und K.Saito, Tetrahedron Lett. 22,1311(1981)

62. P.G.Gassman und J.J.Talley, Tetrahedron Lett. 22,5253(1981)

63. X.Creary und C.C.Geiger, J.Am.Chem.Soc. 104,4151(1982)

64. C.Mannich, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 69,2113(1936)

65. R.Gompper und H.U.Wagner, Angew.Chem. 88,389(1976); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 15,321(1976)

66. C.Jutz, A.F.Kirschner und R.-M.Wagner, Chem.Ber. 110,1259(1977)

67. T.Severin, H.Lerche und H.Mayring, Chem.Ber. 113,970(1980)

68. S.Dähne, D.Leupold, H.-E.Nikolajewski und R.Radeglia, Z.Naturforsch. 20b,1006(1965)

69. C.Jutz, R.-M.Wagner, A.Kraatz und H.-G.Löbering, Liebigs Ann.Chem. 1975,874

70. G.Scheibe, W.Seiffert, G.Hohlneicher, C.Jutz und H.J.Springer, Tetrahedron Lett. 41,5053(1966)

71. s. z.B.
a) C.Reichardt und K.Schagerer, Liebigs Ann.Chem. 1982,530
b) Z.Arnold, Coll.Czech.Chem.Commun. 38,1168(1973)
c) C.Reichardt und W.-D.Kermer, Synthesis 1970,538
d) M.Nakane, H.Gollmann, C.R.Hutchinson und P.L.Knutson, J.Org.Chem. 45,2536(1980)

72. G.Scheibe in "Optische Anregung organischer Systeme", Verlag Chemie, S.109

73. G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 77,334(1955)

74. H.Quast und E.Frankenfeld, Angew.Chem. 77,680(1965); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 4,691(1965)

75. H.Quast und E.Schmitt, Liebigs Ann.Chem. 732,43(1970)

76. A.Maccoll, Nature 163,178(1949)

77. a) G.J.Hoytnik und J.vanSchooten, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 71,1089(1952)
b) A.Pullman, B.Pullman und G.Berthier, Bull.Soc.Chim.Fr.,17,591(1950)
c) L.E.Lyons, Nature 166,193(1950)
d) s.a. A.Streitwieser in "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", p.173,Wiley,New York (1961)

78. a) E.R.Brown und R.F.Large in "Techniques of Chemistry", Vol. 1, Part 2A, 423, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1971)
b) B.Speiser, Chemie in unserer Zeit 15,62(1981)

79. A.Holy, J.Krupicka und Z.Arnold, Coll.Czech.Chem.Commun. 30,4127(1965)

80. S.H.Unger und C.Hansch in "Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 12, S. 91, Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1976)

81. a) G.Scheibe, W.Seiffert, H.Wengenmayr und C.Jutz, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 67,560(1963)
b) K.Feldmann, E.Dalltrazzo und G.Scheibe, Z.Naturf., Teil B 22, 722(1967)

82. B.W.Matthews, R.E.Stenkamp und P.M.Colman, Acta Crystallogr. B29,449(1973)

83. a) G.Scheibe, H.J.Friedrich und G.Hohlneicher, Angew.Chem. 73,383(1961)
b) G.Scheibe, J.Heiß und K.Feldman, Angew.Chem. 77,545(1965), Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 4,525(1965)

84. J.Kucera und Z.Arnold, Coll.Czech.Chem.Commun. 32,1704(1967)

85. M.T.Reetz, W.Stephan und W.F.Maier, Synth.Commun. 10,867(1980)

86. A.Schmidt, Chem.Ber. 105,3050(1972)

87. a) E.U.Würthwein, Angew.Chem. 93,110(1981); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 20,99(1981)
b) E.U.Würthwein, R.Kupfer und C.Kaliba, Angew.Chem. 95,247(1983); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 22,252(1983)

88. H.G.Viehe, R.Mérenyi, L.Stella und Z.Janousek, Angew.Chem. 91,982(1979); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 18,917(1979)

89. J.Fabian und H.Hartmann in "Light Absorption of Organic Colorants", S. 205ff, Springer, Berlin (1980)

90. D.Lach, Dissertation Universität München 1972

91. J.Schelble, Dissertation Universität München 1981

92. siehe z.B.

a) Z.Arnold und A.Holy, Coll.Czech.Chem.Commun. 25,1318(1960)

b) Z.Arnold und A.Holy, Coll.Czech.Chem.Commun. 28,869(1963)

c) C.Jutz, R.Kirchlechner und H.J.Seidel, Chem.Ber. 102,2301(1969)

93. J.Fabian und J.Hartmann in "Light Absotption of Organic Colorants, S. 42 ff, Springer, Berlin (1980)

94. a) N.Wiberg und J.W.Buchler, Angew.Chem. 74,490(1962); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 1,406(1962)

b) N.Wiberg und J.W.Buchler, Chem.Ber. 96,3223(1963)

95. H.E.Winberg, J.E.Carnahan, D.D.Coffman und M.Brown, J.Am.Chem.Soc. 87,2055(1965)

96. D.M.Lemal und K.J.Kawano, J.Am.Chem.Soc. 84,1761(1962)

97. H.Böhme, G.Auterhoff und W.Höver, Chem.Ber. 104,3350(1971)

98. a) A.Halleux und H.G.Viehe, J.Chem.Soc.C,1968,1726

b) L.Duhamel, P.Duhamel und G.Plé, C.R.Acad.Sci.,Ser.C 271,751(1970)

c) L.Duhamel,P.Duhamel und G.Plé,
Tetrahedron Lett. 1972,85

d) L.Duhamel, P.Duhamel und G.Plé,
Bull.Soc.Chim.Fr. 1971,4169

99. a) L.Citerio, M.L.Saccarello und R.Stradi,
Synthesis 1979,594

b) M.L.Saccarello und R.Stradi, Synthesis 1979,727

c) S.Meola, E.Rivera und R.Stradi,
J.Het.Chem. 17,97(1980)

d) L.Citerio, E.Rivera, M.L.Saccarello und R.Stradi,
J.Het.Chem. 17,1041(1980)

100. W.Kantlehner, U.Dinkeldein und H.Bredereck,
Liebigs Ann.Chem. 1979,1346

101. a) W.Elser, Dissertation Universität Stuttgart 1965

b) R.Gompper und W.Elser, Liebigs Ann.Chem. 725,64(1969)

102. R.E.Carter und J.Sandström, J.Phys.Chem. 76,642(1972)

103. D.A.Peak und F.Stansfield, J.Chem.Soc. 1952,4067

104. J.D.S.Goulden, J.Chem.Soc. 1953,997

105. H.Bredereck, F.Effenberger und H.P.Beyerlin
Chem.Ber. 97,3076(1964)

106. H.Bredereck, F.Effenberger und H.P.Beyerlin
Chem.Ber. 97,3081(1964)

107. M.J.Janssen, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 79,454(1960)

108. B.Persson und J.Sandström, Acta Chem.Scand. 18,1059(1964)

109. L.Henriksen, R.Isaksson,T.Liljefors und J.Sandström,
Acta Chem.Scand. 358,489(1981)

110. A.Mannschreck, A.Talvitie, W.Fischer und G.Snatzke, Monatsh.Chem. 114,101(1983)

111. G.Seitz, R.Schmiedel und K.Mann, Synthesis 1974,578

112. T.Yamaguchi, Y.Shimizu und T.Suzuki, Chem.Ind. London 1972,380

113. a) T.Nakai und M.Okawara, Chem.Commun. 1970,907
b) D.Seebach, W.Lubosch und D.Enders, Chem.Ber. 109,1309(1976)

114. W.R.Brasen, US-Pat. 3,122,539 (Cl 260-247.1,Feb.25,1964) Chem.Abstr. 60,12023 b (1964)

115. H.F.Ebel in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd 7/2b, S. 1991 (1976), Thieme, Stuttgart

116. L.Fieser und M.Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1,711(1967), Vol. 2,288(1969), Vol. 3,208(1972), Vol. 4,349(1979), Vol. 5,468(1975), Vol. 6,415(1977), J.Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney

117. R.Isaksson, T.Liljefors und J.Sandström, J.Chem.Research (S) 1981,43; J.Chem.Research (M) 1981,0664

118. D.L.Coffen, J.Q.Chambers, D.R.Williams, P.E.Garrett und N.D.Canfield, J.Am.Chem.Soc. 93,2258(1971)

119. K.Deuchert und S.Hünig, Angew.Chem. 90,927(1978); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 17,875(1978)

120. B.C.Gilbert, R.H.Schlossel und W.M.Gulick jr., J.Am.Chem.Soc. 92,2974(1970)

121. C.U.Pittman jr., S.P.McManus und J.W.Larsen, Chem.Rev. 72,376(1972)

122. S.Hünig, H.Schlaf, G.Kießlich und D.Scheutzow, Tetrahedron Lett. 27,2271(1969)

123. D.H.Geske, J.Ragle, M.Banbenek und A.Balch, J.Am.Chem.Soc. 86,987(1964)

124. a) S.Hünig, H.Balli, H.Conrad und A.Schott, Liebigs Ann.Chem. 676,52(1964)
b) S.Hünig und G.Sauer, Liebigs Ann.Chem. 748,189(1971)
c) S.Hünig, D.Scheutzow und H.Schlaf, Liebigs Ann.Chem. 765,126(1972)

125. L.Michaelis, Chem.Rev. 16,243(1935)

126. D.S.Acker und W.R.Hertler, J.Am.Chem.Soc. 84,3370(1962)

127. L.R.Melby, R.J.Harder, W.R.Hertler, W.Mahler, R.E.Benson und W.E.Mochel, J.Am.Chem.Soc. 84,3374(1962)

128. J.S.Chapell, A.N.Bloch, W.A.Bryden, M.Maxfield, T.O.Poehler und D.O.Cowan, J.Am.Chem.Soc. 103,2442(1981)

129. a) T.E.Phillips, T.J.Kistenmacher, J.P.Ferraris und D.O.Cowan, J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1973,471
b) T.J.Kistenmacher, T.E.Phillips und D.O.Cowan, Acta Crystallogr. B30,763(1973)

130. M.A.Butler, T.Wudl und Z.G.Soos, Phys.Rev. B12,4708(1975)

131. H.Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Jpn. 48,1373(1975)

132. L.R.Melby, Can.J.Chem. 43,1448(1965)

133. M.R.Bryce und L.C.Murphy, Nature 309,119(1984)

134. K.Bechgaard und D.Jérome, Spektrum d. Wiss. 1982,38

135. A.F.Garito und A.J.Heeger, Acc.Chem.Res. 7,232(1974)

136. J.B.Torrance, Acc.Chem.Res. 12,79(1979)

137. J.H.Perlstein, Angew.Chem. 89,534(1977);
Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.16,519(1977)

138. T.H.Maugh, Science 222,606(1983)

139. E.P.Goodings, Chem.Soc.Rev. 5,95(1976)

140. G.Wegner, Angew.Chem. 93,352(1981); Angew.Chem.,
Int.Ed.Engl. 20,361(1981)

141. H.-J.Müller, Dissertation Universität München 1970

142. Y.Iida, Bull.Chem.Soc.Jpn. 42,71 und 637 (1969)

143. a) H.W.Wanzlick, H.J.Kleiner, J.Lasch, H.U.Füldner
und H.Steinmaus, Liebigs Ann.Chem. 708,155(1967)
b) J.J.Vorsanger, Bull.Soc.Chim.Fr.1964,119

144. vgl. R.Zahradnik und P.Carsky, J.Phys.Chem. 74,1240(1970)

145. A.Lombardo und T.R.Fico, J.Org.Chem. 44,209(1979)

146. a) W.Bunge in "Methoden der Organischen Chemie"
(Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 765 ff,
Thieme, Stuttgart (1975)
b) Organikum, 14. Aufl., S. 701 ff, VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften, Berlin (1975)

LEBENSLAUF

Erwin Bacher

geboren am 25.03.1953 in Haunstetten;

seit dem 26.09.1980 verheiratet mit Heidi Bacher, geb. Mai, 2 Kinder

Eltern: Erwin Bacher, Dachdecker

Johanna Eleonore Bacher, geb. Zehrer

1959	Eintritt in die Volksschule St. Georg in Augsburg
1964	Übertritt in das Peutinger-Gymnasium in Augsburg
1973	Abitur
Juli 1973- Sept. 1974	Grundwehrdienst
Nov. 1974	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians Universität München
Mai 1977	Diplom-Vorprüfung
Mai 1979	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1979- April 1980	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper
seit Mai 1980	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper
Mai 1980- April 1984	angestellt als vollbeschäftigte wissenschaftliche "Hilfskraft"